



Pro Gradu
Materiaalifysiikka

Vivianiitin muodostuminen pohjasedimenteissä Fe K-reunan XANES-spektroskopian avulla tutkittuna

Emmi-Lotta Lavikainen

2019

Ohjaajat:
Prof. Simo Huotari
Dos. Petri Ekholm
Dos. Jouni Lehtoranta

Tarkastajat:
Prof. Simo Huotari
Dos. Jouni Lehtoranta

HELSINGIN YLIOPISTO
FYSIKAN OSASTO

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)
00014 Helsingin yliopisto



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta/Osasto – Fakultet/Sektion – Faculty Matemaattis-luonnontieteellinen		Koulutusohjelma – Utbildningsprogram – Degree programme Materiaalitutkimuksen maisteriohjelma	
Tekijä – Författare – Author Emmi-Lotta Lavikainen			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Vivianiitin muodostuminen pohjasedimenteissä Fe K-reunan XANES-spektroskopian avulla tutkittuna			
Työn laji – Arbetets art – Level Pro gradu-tutkielma		Aika – Datum – Month and year Marraskuu 2019	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 68
<p>Tiivistelmä – Referat – Abstract</p> <p>Rehevöityminen on yksi merkittävimmistä vesistöjen ekologista tilaa heikentävistä tekijöistä. Järvivesissä fosfori on useimmiten levien kasvua rajoittava tekijä, jolloin fosforin määrän kasvu vastaanottavassa vesistössä lisää kasvillisuuden perustuotantoa ja kiihdyttää näin ollen vesistön rehevöitymistä. Fosforia päätyy vesistöihin valumavesien mukana liuenneessa muodossa ja eroosion ansiosta hiukkasmaisessa muodossa sitoutuneena esimerkiksi erodoituneessa maa-aineksessa oleviin raudan oksideihin. Erodoitunut maa-aines laskeutuu vesistöjen pohjalle, päätyy osaksi pohjasedimenttiä ja lopulta kohtaa hapettomat olosuhteet. Pohjasedimentteihin varastoituneet ravinteet voivat hapettomissa olosuhteissa vapautua takaisin vesistön tuottavaan kerrokseen ja näin ollen kiihdyttää rehevöitymistä. Hiukkasmaisen fosforin vapautuminen liuenneeseen, leville käyttökelpoiseen muotoon tunnetaan huonosti, joten erodoituneen maa-aineksen mukana kulkeutuvan fosforin merkitys vesistöjen rehevöitymisessä ei ole täysin selvä.</p> <p>Tässä työssä tutkitaan maa-aineksen matkaa pelloilta järvien pohjasedimentteihin käyttäen raudan K-reunan röntgenabsorptiospektroskopiaa lähireuna-alueella. Keskipisteessä on raudan kemiallisen tilan muutos siirryttäessä hapellisista olosuhteista hapettomiin olosuhteisiin sekä mahdollisesti järvien sedimenteissä muodostuva raudan fosfaattimineraali vivianiitti, jolla voi olla merkittävä rooli fosforin pidentämisessä sedimenttiin. Lisäksi tutustutaan röntgenabsorptiospektroskopian teoriaan sekä tutkimuksessa käytettävän spektrometrin toimintaan.</p> <p>Erilaisten maa-ainesten päätymistä järvien sedimentteihin simuloitiin valmistamalla järviveden ja maa-ainesten seoksia, joista osaan lisättiin myös orgaanista hiiltä. Seoksista valmistettiin näytteet röntgenabsorptiomittauksia varten vuorokauden aerobisen sekä neljän kuukauden anaerobisen inkuboinnin jälkeen. Mittaustuloksista havaitaan selvästi raudan pelkistyminen anaerobisissa olosuhteissa, ja että pelkistymistä edesauttaa orgaanisen hiilen läsnäolo. Vertailemalla järvivesi-maannäytteiden spektrejä mitattuun vivianiittimineraalista valmistetun näytteen spektriin, havaitaan että raudan pelkistyminen anaerobisessa ympäristössä suosii Fe(II)-mineraalien muodostumista. Mitattuja spektrejä verrattiin vivianiitin spektriin ja vertailun perusteella vivianiittia muodostui neljän kuukauden anaerobisen inkuboinnin aikana hiilettömissä näytteissä 12 - 22 % ja hiilellisissä näytteissä 31 - 50 % verrattuna hapelliseen alkutilanteeseen. Prosenttiluvut ovat todennäköisesti yliarvioita vivianiitin muodostumiselle, mutta tuloksista voidaan kuitenkin päätellä, että raudan voimakkaampi pelkistyminen edesauttaa vivianiitin tai muiden Fe(II)-mineraalien muodostumista ja että vivianiitin muodostumisella saattaa olla vaikutus fosforin pidentämisessä sedimenttiin.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Röntgenabsorptiospektroskopia, Rehevöityminen, Eroosio, Vesistönsuojelu, Vivianiitti			

Esipuhe

Kiitos Suomen Kulttuurirahastolle Samassa Vedessä -hankkeen rahoituksesta! Tutkielma on osa hanketta ja se tehty Helsingin yliopiston röntgenlaboratoriossa yhteistyössä Suomen ympäristökeskuksen kanssa.

Haluan kiittää professori Simo Huotaria, jonka kannustavassa ohjauksessa olen työskennellyt. Hänen asiantuntemuksensa röntgenabsorptiospektroskopiaa kohtaan on ollut innostavaa ja hänen apunsa spektrometrin käytössä korvaamatonta. Hän ei jättänyt vastaamatta tyhminpiinkään kysymyksiin.

Kiitos Suomen ympäristökeskuksen tutkijoille Jouni Lehtorannalle ja Petri Ekholmille, joiden ohjauksessa pääsin tutustumaan minulle tuntemattomaan tutkimusalaan. Tämä työ ei olisi ollut mahdollinen ilman heidän tekemäänsä kovaa työtä. Heidän kanssaan oli ilo työskennellä!

Lisäksi haluan kiittää röntgenlaboratorion henkilökuntaa mukavasta työilmapiiristä ja avusta, jota aina tarpeen tullen sai. Erityiskiitos Antti-Jussi Kalliolle, jonka jakama tietotaito näytteenvalmistuksen osalta oli mahdollisesti merkittävin työni tuloksiin vaikuttanut asia. Lisäksi hän auttoi mittausten aloittamisessa sekä data-analyysissa.

Kiitos!

Emmi

Sisältö

1	Johdanto	1
2	Vesistöjen rehevöityminen	4
3	Maatalouden eroosiokontrolli ja vesistönsuojelu	6
4	Raudan ja fosforin kulkeutuminen sedimentteihin sekä niiden kierto sedimentti-vesirajapinnassa	8
4.1	Raudan ja fosforin kierto	9
4.2	Sedimenteissä esiintyviä Fe(II)-mineraaleja	10
4.2.1	Vivianiitti	10
4.2.2	Sideriitti	11
4.2.3	Pyriitti	12
4.3	Hiilen vaikutus	12
5	Röntgenabsorptiospektroskopia	14
5.1	Röntgensäteilyn absorptio	16
5.2	Röntgenfluoresenssi	17
5.3	Teoria	18
5.4	XANES-spektri	20
5.4.1	Sidottujen tilojen siirtymät	21
5.4.2	Moninkertainen sironta	23
5.4.3	Hapetusluku	23
6	HelXAS-spektrometri	25
7	Mittaukset	28

7.1	Taustakohina	28
7.2	Näytteenvalmistus	28
7.2.1	Referenssinäytteet	29
7.2.2	Maa-aines ja järvivesi inkuboinnit	30
8	Tulokset	32
8.1	Referenssit	32
8.2	Aerobiset näytteet	34
8.3	Anaerobiset näytteet	37
8.4	Vivianiitin muodostuminen	39
9	Yhteenveto ja johtopäätökset	49
Liite A	Aerobisten näytteiden spektrit	52
A.1	Ei lisättyä hiiltä	52
A.2	Lisätty hiili	53
Liite B	Anaerobisten näytteiden spektrit	58
B.1	Ei lisättyä hiiltä	58
B.2	Lisätty hiili	59
	Viitteet	64

1 Johdanto

Rehevöityminen on yksi merkittävimmistä vesistöjen ekologista tilaa heikentävistä tekijöistä. Rehevöitymisellä tarkoitetaan kasvien kasvun kannalta tärkeimpien ravinteiden, typen (N) ja fosforin (P), kertymistä vesistöön, ja siitä seuraavaa perustuotannon kasvua. Ihmisten toiminnasta aiheutuva vesistö- ja kuormittava fosfori- ja typpikuorma on selvästi luonnollista ravinnehuuhtoumaa suurempi, ja näin ollen vesistöjen rehevöitymistä edesauttava tekijä. Rehevöitymistä mahdollisesti lisäävän eroosion katsotaan myös olevan yksi merkittävä vesistöjä uhkaava tekijä, sillä vesistöön päätyvä erodoitunut kiintoaine aiheuttaa veden samenemista sekä kuljettaa mukanaan ravinteita ja siitä vapautuvan fosforin ansiosta muodostunut leväbiomassa kuluttaa hajotessaan vesistöä happea.

Fosfori ja typpi ovat pääasialliset rehevöitymistä edistävät ravinteet, joita päätyy vesistöihin valuma-alueelta eroosion ja valumavesien kautta sekä sadevesien mukana ilmakehästä. Maataloudesta peräisin olevaa fosforikuormaa pidetään suurimpana vesistöjen rehevöitymistä edesauttavana ravinnelähteenä, ja tästä syystä maataloudesta voidaan tehdä myös suurimmat päästövähennykset. Maatalouden osuus fosforipäästöistä on noin 60 % ja typpipäästöistä noin 50 % (SYKE, VAHTI-tietojärjestelmä 21.08.2017). Järvivesissä fosfori on yleensä levien kasvua rajoittava tekijä, kun taas Itämeressä typen rooli on merkittävämpi, vaikka fosfori sääteleekin esimerkiksi sinilevien kasvua.

Fosforia päätyy vesistöihin valumavesien mukana liuenneessa muodossa sekä hiukkasmaisessa muodossa sitoutuneena esimerkiksi erodoituneessa maa-aineksessa oleviin raudan ja alumiinin oksideihin. Erodoitunut maa-aines laskeutuu järvien sekä merien pohjaan ja päätyy osaksi pohjasediment-

tiä ja lopulta kohtaa hapettomat olosuhteet. Vesistöjen pohjasedimentteihin varastoituneet ravinteet voivat hapettomissa olosuhteissa vapautua takaisin vesimassaan. Tätä vesistöjen sisäisten prosessien aiheuttamaa ravinteiden vapautumista sedimenteistä kutsutaan sisäiseksi kuormitukseksi. Pohjasta vapautuvat ravinteet voivat lisätä rehevöitymistä, vaikka ulkoista ravinnekuormaa onnistuttaisiin vähentämään.

Kasvit ja levät voivat käyttää kasvuunsa liuenutta ortofosfaattia (PO_4). Hiukkasmaisen fosforin vapautuminen liunneeseen muotoon tunnetaan huonosti, joten erodoituneen maa-aineksen mukana kulkeutuvan fosforin merkitys vesistöjen rehevöitymiselle ei ole täysin selvä. Kuitenkin esimerkiksi maatalouden vesistöjensuojelutoimenpiteet keskittyvät suurelta osin eroosion vähentämiseen, joka on paikoitellen johtanut vesistöihin päätyvän liunneen fosforin määrän lisääntymiseen.

Kiintoaineeseen sitoutuneet ravinteet eivät vaikuta vesistöjen rehevöitymiseen yhtä suoraviivaisesti kuin liunneessa muodossa olevat ravinteet. Samassa Vedessä -hankkeessa tutkitaan sitä, miten hiukkasmaisen fosfori vaikuttaa rehevöitymiseen vastaanottavissa vesistöissä ja miten suuri osa hiukkasmaisesta fosforista vapautuu leville käyttökelpoisessa eli liunneessa muodossa. Toisin sanoen fosforin varastoitumista sedimentteihin sekä fosforin vapautumista sedimenteistä. Fosforin matkaa maanpinnalta vesistöihin ja järvien pohjalle simuloidaan inkuboinneilla, eräänlaisilla muhituksilla, joissa järiveden sekaan lisätään erilaisia maa-aineita. Tässä tutkielmassa keskipisteessä on raudan kemia sekä järvisedimenteissä muodostuvat raudan mineraalit, erityisesti vivianiitti, jolloin saadaan tietoa siitä, miten raudan mineralogia muuttuu maa-aineksen päädyttyä pelkistäviin olosuhteisiin. Tämä tieto on tarpeellinen kun selvitetään vesistöön päätyneiden rautamineraalien kykyä sitoa ja vapauttaa fosforia.

Raudan kemiaa tutkitaan käyttäen raudan K-reunan röntgen-absorptiospektroskopiaa lähireuna-alueella (XANES-alue). Tällä menetelmällä saadaan tietoa raudan kemiallisesta tilasta vertailemalla mitattuja absorptiospektrejä referenssinäytteiden spektreihin. Tutkielma on tehty Helsingin yliopiston röntgenlaboratoriossa yhteistyössä Suomen ympäristökeskuksen kanssa, ja se on osa laajempaa Suomen Kulttuurirahaston rahoittamaa Samassa Vedessä -projektia.

2 Vesistöjen rehevöityminen

Rehevöitymisellä tarkoitetaan vesistön ravinmäärän lisääntymistä ja siitä seuraavaa kasvillisuuden perustuotannon kasvua. Vesistön rehevöityessä sen ranta- ja vesikasvillisuus sekä planktonlevien määrä lisääntyy, veden laatu heikkenee ja eliöstö muuttuu. Runsastunut kasvimassa, orgaaninen aines, kuluttaa hajotessaan vedestä happea, joka voi johtaa happikatoon. Orgaanisen aineksen lisääntyminen sekä eroosion mukana vesistöihin kulkeutuva kiintoaine voimistavat sedimentaatiota, joka edistää muun muassa vesistöjen mataloitumista.

Rehevöitymistä aiheuttavista ravinteista merkittävimmät ovat typpi (N) ja fosfori (P), joiden puute kasvukautena rajoittaa perustuotantoa Suomessa, eli ne ovat niin sanottuja niukkuustekijöitä. Suomen sisävesissä useimmiten liennut fosfori toimii niukkuustekijänä, sillä sitä on tarpeeseen nähden vähemmän kuin typpeä. Näin ollen fosforin määrän kasvu lisää vesistön kasvillisuuden perustuotantoa ja siten kiihdyttää rehevöitymistä. Itämeressä taas useimpien kasvien kannalta niukkuustekijä on liennut typpi. Poikkeuksena Itämeressä on kuitenkin esimerkiksi sinilevä, joka pystyy hyödyntämään ilmakehästä veteen liennutta alkuainetyppeä, jolloin niukkuustekijänä toimii fosfori.

Rehevöitymisen syynä on ihmistoiminnasta aiheutuva ravinnekuormitus, joka on peräisin valuma-alueella sijaitsevista kuormituslähteistä, joista monin paikoin merkittävimpiä ovat maa- ja metsätalous. [1, 2, 3] Ravinteet päätyvät vesistöihin valuma- ja sadevesien sekä erodoituneen maa-aineksen kuljettamina. Kuormitusta lisäävät myös muut ihmistoiminnot kuten esimerkiksi asutus, soiden ojitus sekä teollisuus.

Vesisysteemien hydrografiset seikat selittävät pitkälti vesistöjen herk-

kyiden ulkoiselle ravinnekuormalle sekä sitä seuraavalle rehevöitymiselle. Vesistöön kohdistuvan kuormituksen määrään vaikuttavat itse vesistön koon lisäksi valuma-alueen koko, maan käyttö sekä vesimassan viipymä. Rehevöitymistä lisää lämpötilaeroista ja Itämeressä myös suolapitoisuudesta aiheutuva vesipatsaan kerrostuneisuus, joka heikentää tai estää happipitoisen pintaveden ja pohjaveden sekoittumisen voimistaen pohjan hapettomuutta. Hapettomissa olosuhteissa pohjasedimentteihin varastoitunutta fosforia vapautuu yllä olevaan veteen lisäten pohjalta vapautuvan fosforin määrää (ns. sisäinen kuormitus). Suomen järvet ovat pienen pinta-alansa ja mataluutensa takia alttiita rehevöitymiselle. Vesistöjen suojelua toteutetaan Suomessa seitsemällä vesienhoitoalueilla. Aluejako on suoritettu kunkin alueen maankäytön sekä geologisten tekijöiden perusteella.

3 Maatalouden eroosiokontrolli ja vesistön-suojelu

Maatalouden vesistökuormitus aiheutuu peltoviljelystä ja eläintaloudesta. Suomessa yli puolet vesiin päätyvästä ihmistoiminnan aiheuttamasta ravinnehuuhtoumasta arvioidaan olevan peräisin maataloudesta [1], ja tästä syystä maataloudesta voidaan tehdä myös suurimmat päästövähennykset erityisesti eroosioon liittyvän fosforikuormituksen osalta. Suurin osa peltojen eroosios- ta ja ravinnehuuhtoumasta aiheutuu syyssateiden ja lumen sulamisen aikaan kasvukauden ulkopuolella. Eroosiota ja kiintoaineksen mukana kulkeutuvaa ravinnekuormaa lisää erityisesti syksyllä tehtävä maan muokkaus, kuten kyn- tö ja kultivointi. Pellon ympärivuotinen kasvipeitteisyys sekä suorakylvö vä- hentävät kiintoaineeseen sitoutuneen fosforin kuormaa kun taas lannoituksen vähentäminen pienentää pelloille tulevan fosforin määrää ja huuhtoutumisris- kiä. Kuormituksen määrään vaikuttavat myös pellon kaltevuus sekä maalaji.

Maatalouden vesistökuormitusta on pyritty alentamaan esimerkiksi eri- laisten ympäristötukijärjestelmien avulla. Pelloilla tehtäviä vesiensuojelutoi- menpiteitä ovat kaikki ne viljely- ja muokkaustoimenpiteet, jotka vähentävät kiintoaine- ja ravinnekuormitusta. Muita toimenpiteitä ovat pelloilta tulevan kiintoaine- ja ravinnekuorman pidättäminen muodostamalla suojavyöhykkei- tä sekä kosteikkoja. Ympäristötuen periaattena on maksaa viljelijöille kor- vausta ympäristölle vähemmän haitallisten viljelymenetelmien käytöstä sekä ympäristön tilan parantamiseksi tehtävien toimenpiteiden toteuttamisesta.

Huolimatta edellä mainituista vesiensuojelutoimenpiteistä, ei fosfori- kuormaa ole kyetty merkittävästi laskemaan. Tarkasteltaessa hiukkasmai- sen ja liuenneen fosforin osuuksia kokonaisfosforikuormasta, on joissakin ta- pauksissa hiukkasmaisen fosforin osuus vesistöihin päätyvästä fosforista sel-

västi pienentynyt, mutta liuenneen fosforin osuuden on havaittu puolestaan lisääntyneen. Eroosion torjuntaan tähtäävät maatalouden vesiesuojelutoimet vähentävät myös fosforia sitovan hiukkasmaisen raudan kulkeutumista vesistöihin. Tämä mahdollisesti lisää entisestään liuenneen fosforin roolia vastanottavan vesistön rehevöitymisessä. Liuenneessa muodossa oleva fosfori on suoraan käytettävissä kasvien ja levien kasvuun. Maa-ainekseen sitoutuneen fosforin vapautuminen liuenneeseen, leville käyttökelpoiseen muotoon tunnetaan puutteellisesti, joten myös sen rooli rehevöitymisen aiheuttajana on huonosti tunnettu.

4 Raudan ja fosforin kulkeutuminen sedimentteihin sekä niiden kierto sedimentti-vesirajapinnassa

Rauta (Fe) on neljänneksi yleisin alkuaine maankuoressa hapen, piin ja alumiinin jälkeen. Yleisimmät rautamineraalit ovat raudan oksidit, hydroksidit, sulfidit sekä sideriitti (FeCO_3). Rautaa on myös sitoutuneena useisiin silikaatteihin. Monien muiden alkuaineiden tapaan rauta ottaa osaa vesistöjen sedimenttien biogeokemiallisiin prosesseihin.

Suomessa raudan pitoisuus kuivassa maa-aineksessa on 1,6% - 7,1% riippuen maa-aineksen hienojakoisuudesta. Fe(III)-(oksihydr)oksiedeja on kaikkialla ja niiden mineralogia, kiteisyys, hiukkaskoko sekä epäpuhtausaste vaihtelevat. Heikosti kiteisillä eli amorfisilla rautaoksidoilla on erityisen korkea kyky sitoa fosforia ja nämä muodot ovat myös mikrobeille heti käytettävissä pH:n ollessa neutraali. Borealisissa olosuhteissa, joissa maa-aines on tyypillisesti nuorta ja ilmasto verrattain kylmä ja kostea, heikosti kiteiset rautaoksidit dominoivat. Orgaaninen hiili sitoo myös raudan oksideja ja näin ollen hiili osallistuu raudan kulkeutumiseen maaperästä vesistöihin ja edelleen sedimentteihin. Sedimenteissä olevat raudan mineraalit vaikuttavat ravinteiden kiertoon vesisysteemeissä. Raudan oksideita esiintyy sedimenteissä sekä amorfisissa että kiteisissä muodoissa. Sedimenteissä esiintyviä raudan oksideja ovat esimerkiksi ferrihydriitti ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ja götiitti (αFeOOH).

Raudan tavoin myös fosforia on maaperässä luonnostaan. Peltoviljelmillä käytettävät kemialliset lannoitteet ovat kuitenkin kasvattaneet maa-aineksen fosforipitoisuutta merkittävästi. Maaperässä olevat Fe- ja Al-oksidit

sitovat hyvin fosforia ligandinvaihtoreaktioilla, joissa fosfaatti-ioni korvaa metalliatomiin sitoutuneen hydroksyyli-ryhmän tai fosfaatti-ioni sitoutuu yhteen tai kahteen negatiivisesti varautuneeseen happi-ioniin. Fe- ja Al-oksidi- en hyvä fosforinsitomiskyky mahdollistaa maa-aineksen suuren fosforipitoisuuden. Erodoitunut maa-aines kuljettaa esimerkiksi rautaan ja alumiiniin sitoutunutta hiukkasmaista fosforia valumavesien kautta jokiin ja sieltä edelleen järviin ja meriin.

4.1 Raudan ja fosforin kierto

Rauta vaikuttaa vedenlaatuun alkuaineita sitomalla ja vapauttamalla hapetus-pelkistysreaktioiden kautta. [4] Raudalla on tästä syystä merkittävä rooli vesistöissä etenkin fosforin kierron osalta. Raudan biogeokemiallinen kierto on monimutkainen prosessi, johon vaikuttavat esimerkiksi hapetus-pelkistysolosuhteet, mikrobiologinen toiminta ja pH. Raudan esiintymismuodoista (oksihydr)oksidit ovat tärkeässä roolissa fosforin pidättymisessä sedimenttiin. Hapettomissa sedimenteissä ja sedimentin hautautuessa ja kerrostuessa, raudan oksidimineraalit pelkistyvät mikrobiologisesti vedyn tai orgaanisten hiiliyhdisteiden toimiessa elektronidonoreina. Pelkistymisen yhteydessä rautaoksideihin sitoutunut fosfori vapautuu sedimentin huokosveteen ja mahdollisesti sedimentin yläpuoliseen vesimassaan, jossa fosfori voi voimistaa rehevöitymistä. Toisaalta sedimentistä ylöspäin kohti vesipatsasta kulkeutuvan liuenneen raudan (Fe(II)) hapettuessa uudelleen sedimentin pintaosaan saostuva rautaoksidikerros voi tehokkaasti sitoa sedimentistä vapautuvaa fosforia ja estää sen pääsyn sedimentin yläpuoliseen veteen.

Järvisedimenteistä ja merien rannikkojen sedimenteistä, joissa fosforin sitomista dominoivat Fe(III)-oksidit, vapautuu fosforia hapettomuuden aikana Fe(III)-oksidien pelkistyyssä. [5, 6] Pelkistyminen tuottaa liuennutta fer-

rorautaa (Fe(II)), joka kulkeutuu jossain vaiheessa sedimentissä tai huokosvedessä hapelliseen kerrokseen, jossa Fe(II) hapettuu takaisin ferriraudaksi (Fe(III)). [7] Uudelleen muodostunut Fe(III)-oksidikerros sitoo tehokkaasti fosforia, joka vapautuu Fe(III)-oksidien pelkistyessä. Näin ollen fosforipitoisuus on matala lähellä pohjaa olevassa vedessä sekä vesistön tuottavassa kerroksessa.

Hapettomissa ja sulfaattipitoisissa sedimenteissä, jotka ovat tyypillisiä joillakin Itämeren merialueilla, mikrobiologinen sulfaatin pelkistyminen tuottaa sulfideja, jotka pelkistävät Fe(III)-oksideja. Tämä kemiallinen pelkistyminen muodostaa kiinteitä rautasulfideja ja lopulta pyriittiä (FeS₂), jotka hautautuvat pysyvästi sedimenttiin aiheuttaen fosforia sitovan raudan vähenemisen sedimentissä ja sedimentin huokosvedessä. Raudan kierto on näin ollen estynyt ja fosforia vapautuu sedimentin yllä olevaan vesipatsaaseen. Fosforipitoisuuden kasvu johtaa voimakkaaseen rehevöitymiseen ja kääntää vesistön ekosysteemiä tyypirajoitteisemmaksi. Sulfaatin pelkistyminen ei kuitenkaan ole boreaalisissa järvissä kovin suuressa roolissa alhaisten sulfaattipitoisuuksien ansioista.

Joissain tutkimuksissa on havaittu, että niukkakalkkiset fosforirikkaat sedimentit eivät välttämättä vapauta fosforia hapettomuuden aikana vaikka Fe(II)-konsentraatio kasvaakin merkittävästi. [8] Syynä tälle voivat olla Al-hydroksidit [9, 10], jotka eivät menetä fosforinsitomiskykyään pelkistävissä olosuhteissa Fe(III)-oksidien tavoin. [11] Fe-oksidien tavoin myös Al-(hydr)oksidit sitovat fosforia hyvin. [12]

4.2 Sedimenteissä esiintyviä Fe(II)-mineraaleja

Raudan pelkistyessä kaikki muodostunut Fe(II) ei välttämättä ole liuenneessa muodossa, sillä rauta voi muodostaa mineraaleja, joissa se esiintyy pelkis-

tyneenä ferrorautana. Sedimenteissä esiintyviä Fe(II)-mineraaleja ovat muun muassa sideriitti, vivianiitti ja pyriitti. Sideriittiä ja vivianiittia löydetään usein yhdessä sedimenteistä, sulfidipitoisuuden ollessa matala, kun taas korkeissa sulfidipitoisuuksissa muodostuu rautasulfideja ja pyriittiä.

4.2.1 Vivianiitti

Vivianiitti ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) on rauta(II)-fosfaattimineraali, jota muodostuu sedimenteissä anaerobisissa olosuhteissa korkeissa ferrorauta- ja fosforipitoisuuksissa sulfidipitoisuuden ollessa suhteellisen alhainen. [13] Vivianiitti on stabiili ja sitä muodostuu pH:n ollessa välillä 6-9. [14, 15] Vivianiitin muodostuminen vesistön sedimentissä parantaa sedimentin fosforinsitomiskykyä merkittävästi, sillä mineraali on stabiili myös pelkistävissä olosuhteissa.

Vivianiittia esiintyy järvien, jokien ja kanaalien sekä soiden ja kosteikkojen sedimenteissä. Vivianiittia on löydetty myös Itämereltä Pohjanlahdelta. [16] Pohjanlahdelta löytyneen vivianiitin avulla on myös pystytty osoittamaan, että vivianiitti pidättää fosforia myös Itämeren syvimmissä kohdassa Landsortin syvänteessä, joka sijaitsee Tukholmasta etelään kohti Gotlantia. Dijkstra et al. tutkivat Landsortin syvänteen sedimenttiä muun muassa Fe K-reunan röntgenabsorptiospektroskopiaa apuna käyttäen ja he havaitsivat aiemmin Pohjanlahdelta löydetyn vivianiitin XANES-spektrin olevan lähes identtinen sedimentistä löytyneiden aggregaatioiden XANES-spektrien kanssa. [17] Rothen et al. kirjoittamassa kertausartikkelissa on kattava listaus vuosien 1970 ja 2015 välillä julkaistuista artikkeleista, joissa raportoidaan vivianiittiesiintymiä eripuolilta maailmaa. [13]

Hapettumaton vivianiitti on väritöntä, mutta hapettuessaan vivianiitti muuttuu väriltään siniseksi (ks. kuvat 1, 10 ja 11), sini-vihreäksi tai mustaksi, johtuen F(II):n astettaisesta hapettumisesta. Värimuutoksen ansiosta vivia-

niitti on hapettumisen myötä helppo havaita paljaalla silmällä. Huoneen lämmössä vivianiitti hapettuu hitaasti ja stabiloituu Fe(III)-pitoisuuden ollessa noin 50%. [18] Vivianiitti voi sisältää myös mangaania (Mn) tai magnesiumia (Mg), jotka korvaavat rauta-atomin vivianiitin hilarakenteessa. Mangaania sisältävää vivianiittia on löydetty erityisesti makeavesisysteemeistä. [19, 20]



Kuva 1: Vivianiittiesiintymä turvepellolla Vaalassa. [21]

4.2.2 Sideriitti

Sideriitti (FeCO_3) on rauta(II)-karbonaattimineraali, jota muodostuu diageeneisin (sedimentin kovettuminen sedimenttikiveksi) aikana samanlaisissa olosuhteissa kuin vivianiittiakin. [22] Sideriittiä esiintyy usein vivianiitin kanssa järvien ja muiden makeavesisysteemien sedimenteissä. [23]

4.2.3 Pyriitti

Rautamonosulfideja (FeS) ja lopulta pyriittiä (FeS_2) muodostuu kun rauta reagoi sulfidin kanssa anaerobisissa ja sulfidipitoisissa sedimenteissä. [24]

Pyriitin muodostumiseen tarvitaan pelkistyneet olosuhteet. Se, kuinka paljon pyriittiä muodostuu, riippuu muun muassa orgaanisen aineen sulfaatin pelkistyksen tehokkuudesta ja reaktiivisen raudan määrästä sedimentissä. Rautasulfidien muodostuessa sedimentin kyky pidättää fosforia vähenee. [25] Järvissä rautasulfidien muodostuminen on kuitenkin vähäistä matalan sulfaattipitoisuuden vuoksi.

4.3 Hiilen vaikutus

Orgaanisen hiilen vaikutusta fosforin kiertoon on tutkittu simuloimalla maa-aineksen kulkeutumista sedimentteihin ja lopulta anaerobisiin olosuhteisiin. Tutkittaessa maa-aineksen päätymistä rannikko- ja murtovesisedimentteihin, orgaanisen hiilen on havaittu lisäävän maa-aineksesta liuenneseen muotoon vapautuvan fosforin määrää vedessä pelkistävässä olosuhteissa. [26] Tutkimus suoritettiin pitkäaikaisilla meriveden ja maa-aineksen inkuboinneilla. Tässä tutkielmassa vastaavat inkuboinnit toteutettiin järvivedelle, jotta saataisiin tietoa C/Fe-suhteen vaikutuksesta raudan kemiaan ja mineralogisiin muutoksiin järvisysteemeissä.

5 Röntgenabsorptiospektroskopia

Röntgenabsorptiospektroskopia (engl. x-ray absorption spectroscopy, XAS) on materiaalien karakterisointimenetelmä, jossa mitataan röntgensäteilyn vaimenemista fotonin energian funktiona valitun alkuaineen absorptioreunan ympärillä. XAS-spektrin avulla saadaan tietoa valitun alkuaineen atomien ja ionien lähinaapureista ja sidoksista. Menetelmää voidaan käyttää sekä kiteisten että epäjärjestyneiden materiaallinen (kuten nesteiden, kaasujen ja amorfisten aineiden) karakterisoinnissa, ja menetelmä on sen ansiosta sovellettavissa monille tieteenaloille. XAS-menetelmää käytetään muun muassa fysiikan, kemian, biologian, geotieteiden ja materiaalitieteiden tutkimuksessa.

XAS-menetelmässä mitataan materiaalin röntgenfotoneiden absorptiokerrointa $\mu(E)$, joka kuvaa röntgensäteiden absorption todennäköisyyttä energian E funktiona. Yleisesti ottaen $\mu(E)$ pienenee tasaisesti röntgenfotonien energian kasvaessa kuten $\mu \propto E^{-3}$. Tietyillä fotonien energioilla voidaan kuitenkin havaita absorptiokertoimen nousevan jyrkästi fotonin energian kasvaessa. Absorptiokertoimen kasvaminen johtuu siitä, että kun fotonilla on riittävästi energiaa, se voi virittää tietyn alkuaineen niin, että sen sisäkuoren elektroni siirtyy miehittämättömille tiloille tai poistuu atomista niin kutsuttuna fotoelektronina. Absorptioreunojen energiat ovat kullekin alkuaineelle ominaisia, ja absorptiospektrien hienorakenne on herkkä kyseisen alkuaineen kemiallisille sidoksille.

XAS-menetelmä voidaan edelleen jakaa XANES- (x-ray absorption near edge structure) sekä EXAFS-spektroskopiaan (extended x-ray absorption fine structure). Jakamisen perusteena pidetään yleisesti energia-aluetta tarkasteltavan absorptioreunan läheisyydessä. Molempien alueiden spektri-

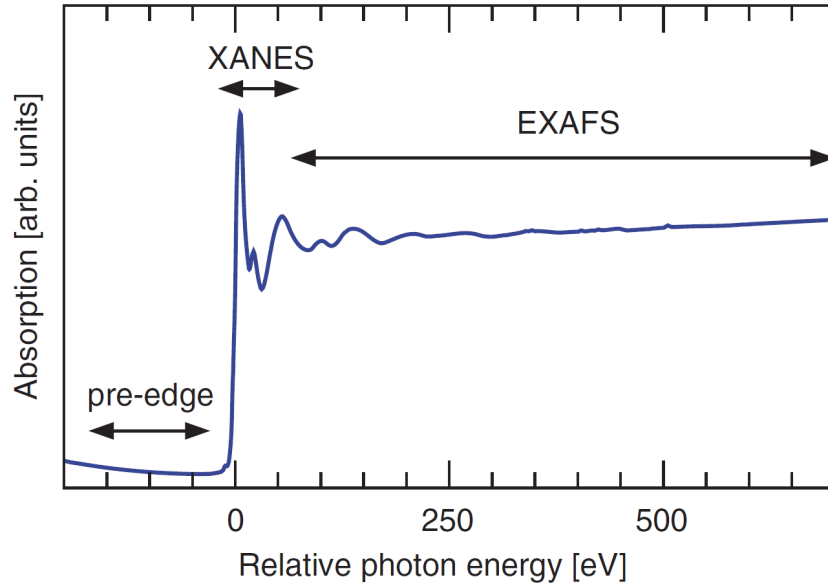
kuviot syntyvät fysikaalisesti tarkasteltuna samalla tavalla. XANES-alueella, noin 10-50 eV absorptioreunan molemmiin puoliin, matalaenerginen fotoelektroni siroaa lähinaapureistaan moninkertaisesti. XANES-spektroskopiaan sisältyy myös absorptioreunaa edeltävä pre-edge-alue. Suuremmilla röntgenfotonin energioilla EXAFS-alueella, noin 50-1000 eV absorptioreunan yläpuolella, yksinkertainen siroaminen dominoi. [27] XANES-spektri on herkkä pienillekin muutoksille: vaikka kahden näytteen mitatut EXAFS-spektrit olisivat samanlaiset, voivat XANES-spektrit olla erilaiset. Kuvassa 2 on esitettyä tyypillinen absorptiospektri, sekä XAS-spektrin pre-edge-, XANES- ja EXAFS-alueet.

Röntgenabsorptioon perustuvat mittaukset ovat suhteellisen yksinkertaisia, kun käytössä on voimakas röntgenlähde. Röntgenlähteenä on usein synkrotroni, mutta myös tavallista röntgenputkea voidaan käyttää mitattaessa röntgenabsorptiota. XAS-spektri voidaan teoriassa mitata mille tahansa alkuaineelle. Mittaukset voidaan suorittaa läpäisy- tai fluoresenssi-geometrioilla.

5.1 Röntgensäteilyn absorptio

Röntgensäteilylle tyypillisellä energia-alueella fotonit vuorovaikuttavat väliaineen kanssa valosähköisen ilmiön kautta. XAS-spektroskopiassa tutkitaan kuinka paljon mitattava näyte absorboi röntgensäteilyä valosähköisen ilmiön kautta. Valosähköisessä ilmiössä röntgenfotoni absorboituu atomiin irrottaen siitä elektronin.

Atomeissa elektronit ovat sidottuja elektronikuorilleen diskreeteillä sidosenergioilla. Röntgenfotonin saapuessa atomiin, fotonin energia voi riittää irrottamaan tai virittämään elektronin. Jos röntgenfotonin energia on vähintään elektronin sidosenergian suuruinen, elektroni irtoaa sidotulta tilaltaan.



Kuva 2: Röntgenabsorptiospektrin alueet. [28]

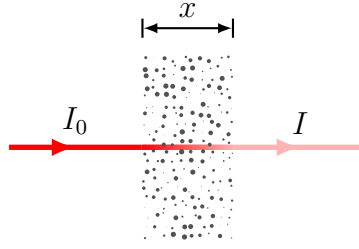
Ironnutta elektronia kutsutaan fotoelektroniksi. Elektronin irrotessa absorptiospektrissä havaitaan jyrkkä nousu, jota kutsutaan absorptioreunaksi. Ylimääräinen energia muuttuu fotoelektronin liike-energiaksi.

XAS-mittauksissa mitattava suure on röntgenfotoneiden absorptiokerroin μ , joka kuvaa röntgensäteiden absorption todennäköisyyttä energian E funktiona. Röntgensäteily vaimenee väliaineessa Beer-Lambertin lain

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (1)$$

mukaan, jossa I_0 on saapuvan röntgensäteilyn intensiteetti, I väliaineen läpi kulkeutuneen röntgensäteilyn intensiteetti ja x on väliaineen paksuus. Tätä on havainnollistettu kuvassa 3.

Kun XAS-spektriä mitataan läpäisygeometrialla, absorptiokertoimen



Kuva 3: Röntgensäteily vaimenee väliaineessa.

energiariippuvuus saadaan suoraan Beer-Lambertin laista:

$$\mu x = \ln \frac{I_0}{I}. \quad (2)$$

Kaukana absorptioreunoista absorptiokerroin on

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3}, \quad (3)$$

jossa ρ on väliaineen tiheys, Z atomin järjestysluku, A atomimassa ja E käytettyjen röntgenfotonien energia. Absorptiokerroin riippuu voimakkaasti atomin järjestysluvusta sekä röntgenfotonien energiasta, joten XAS-spektrit ovat selvästi erilaisia eri materiaaleille.

5.2 Röntgenfluoresenssi

Kun atomi on absorboinut röntgenfotonin, se on virittyneessä tilassa. Viritystila purkautuu tyypillisesti femtosekunneissa, kun elektronikuorelle syntyneen kuoriaukon täyttää elektroni ylemmältä energiatilalta, jolloin ylimääräinen energia emittoituu karakteristisena, kullekin alkuaineelle tyypillisenä, röntgensäteilynä. Ilmiötä kutsutaan röntgenfluoresenssiksi.

Vaihtoehtoisesti ylimääräinen energia voi siirtyä toiselle elektronille, jolloin elektroni emittoituu atomista. Tätä kutsutaan Auger-ilmiöksi ja ir-

ronnutta elektronia Auger-elektroniksi. Kovilla röntgensäteillä röntgenfluoresenssi on Auger-ilmiötä todennäköisempi prosessi, kun taas mitattaessa pehmeillä röntgensäteillä on Auger-efektillä suurempi todennäköisyys. Absorptiokerroin voidaan mitata hyödyntämällä molempia prosesseja.

Mitattaessa XAS-spektriä fluoresenssigeometrialla absorptiokerroin on tiettyjen oletusten puitteissa verrannollinen mitattuun fluoresenssin intensiteettiin I_f ja röntgensäteilyn intensiteettiin I seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$\mu x \propto \frac{I_f}{I}. \quad (4)$$

5.3 Teoria

Röntgenabsorption teoreettinen ymmärtäminen on kehittynyt tähän päivään mennessä huomasti, mutta kehitystä tarvitaan edelleen etenkin XANES-alueen osalta. Kehittymiseen ovat johtaneet edistys monen kappaleen fysiikassa (many-body physics), kvanttikenttäteoriassa sekä siroamisteoriassa. Laskennallisen tarkastelun tarkkuutta pyritään parantamaan muun muassa molekyyli potentiaalien sekä moninkertaisen sironnan avulla. Kehitys teoreettisessa ymmärtämisessä on johtanut mittaustulosten esittämisen sekä analysoinnin paranemiseen, sekä tulosten simulointien kehittymiseen. XAS-spektrin laskentaan on saatavilla useita tietokoneohjelmistoja, joilla voidaan laskea haluttu spektri hyvällä tarkkuudella EXAFS-alueelle, ja melko hyvällä tarkkuudella XANES-alueelle. Kvantitatiivisten menetelmien heikoudesta huolimatta XANES-spektri sisältää paljon kemiallista tietoa ja se on kvalitatiivisesti selitettävissä koordinaatiokemian, molekyyliorbitaalien, vyörakenteiden ja fotoelektronin moninkertaisen sironnan avulla.

Kvanttimekaanisesti tarkasteltuna vuorovaikutus röntgensäteilyn ja tutkittavan näytteen elektronin välillä määrittää Hamiltonin vuorovaiku-

tusoperaattorilla H' , joka saa aikaan transition alkutilan $|i\rangle$ ja lopputilan $\langle f|$ välillä. Tämä voi esimerkiksi olla siirtymä tilalta $1s$ jatkumotilalle. Ysittäisten tilojen välisen siirtymän todennäköisyys saadaan käyttämällä Fermin kultaista sääntöä

$$P_{if} \propto |\langle f|H'|i\rangle|^2 \rho, \quad (5)$$

jossa $|i\rangle$ on perustila, $\langle f|$ lopputila, H' vuorovaikutusoperaattori, ja ρ lopullisen tilan tilatiheys. Fermin kultaisen säännön ratkaiseminen on ensimmäinen askel absorptiospektrin teoreettiselle tarkastelulle. Menetelmiä yhtälön ratkaisemiseksi on monia.

Vuorovaikutusoperaattori röntgensäteilyn ja aineen välillä voidaan esittää seuraavasti:

$$H' = \vec{p} \cdot \hat{\epsilon} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (6)$$

jossa \vec{p} on liikemääräoperaattori, $\hat{\epsilon}$ polarisaatiovektori, k aaltovektori, ja r suuntavektori. Kun systeemi absorboi fotonin, sen energia kasvaa energiaperiaatteen nojalla fotonin energian $\hbar\omega$ verran:

$$E_f = E_i + \hbar\omega. \quad (7)$$

Tilatiheys ρ saadaan käyttämällä energiaperiaatetta sekä Diracin deltafunktion δ :

$$\rho = \sum_f \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (8)$$

Absorptiokertoimelle saadaan seuraava relaatio yksi-elektroni-approksima-

tion nojalla, kun $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$ ja $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \approx 1$:

$$\mu \propto \sum_f |\langle f | \vec{p} \cdot \hat{\epsilon} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (9)$$

5.4 XANES-spektri

XANES-spektroskopiassa tarkastellaan absorptiospektriä tyypillisesti noin 10 - 50 eV absorptioreunan molemmiin puoliin. XANES-spektriin sisältyy myös absorptioreunaa edeltävä niin kutsuttu pre-edge-alue. Pre-edge-alueella spektrissä voi esiintyä heikkoja piikkejä, jotka useimmiten ovat 3d-siirtymämetallien K-kuoren XANES-spektrissä seurausta elektronien $1s \rightarrow 3d$ siirtymistä.

XANES-spektrin mittaaminen on melko suoraviivaista ja mitattavien näytteiden konsentraatio voi olla matala. XANES-spektrin tulkinnalle ei kuitenkaan ole tehokkaita kvantitatiivisia menetelmiä. Vaikka menetelmät ovat kehittyneet, olemassa olevat menetelmät vievät paljon aikaa, eikä tarkkuus aina ole riittävän hyvä. Laskennalliset menetelmät voivat kuitenkin antaa tukea selvitettäessä, mitkä rakenteelliset ominaisuudet aiheuttavat spektrin muodot. Vaikka kvantitatiiviset menetelmät ovat vieläkin melko heikkoja ja haasteellisia, sisältää XANES-spektri paljon kemiallista tietoa ja sitä voidaanakin kvalitatiivisesti selittää koordinaatiokemialla, molekyyliorbitaaleilla, vyörakenteella ja fotoelektronin moninkertaisella sironnalla kauemmista atomeista. Yksi tapa tulkita eri näytteiden XANES-spektrejä on verrata niitä tunnettuihin referenssispektreihin.

Fluktuaatiot XANES-spektrissä aiheutuvat pääasiallisesti ysittäisten tilojen välisen siirtymän todennäköisyydestä sekä viritystilan tilatiheydestä. Nämä voidaan tiivistää Fermin kultaiseen sääntöön:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|H'|i\rangle|^2 \rho, \quad (10)$$

jossa $\langle f|H'|i\rangle$ on siirtymämatriisi, H' Hamiltonin operaattori, ja ρ on lopullisen tilan tilatiheys.

Kvalitatiivisten tulosten saamiseksi voidaan ratkaista Fermin kultainen sääntö käyttämällä useita tekniikoita. Sidottujen tilojen siirtymien tapauksessa käytetään yleisesti molekyyliorbitaaliteoriaa tai tiheysfunktioiteoriaa lopputilan määrittämiseksi. Tekniikka toimii hyvin sidotuilla tiloilla ja pre-edge-alueella. Jos fotonilla on tarpeeksi energiaa matalan energiatilan elektronin virittämiseen, on Greenin formalismi käyttökelpoinen (moninkertainen sironta). Käyttämällä niin kutsuttua "muffinssivuoka-potentiaalia", Greenin formalisti saadaan muotoon

$$G = (1 - G^0 t)^{-1} = G^0 + G^0 t G^0 + G^0 t G^0 t G^0 + \dots, \quad (11)$$

jossa funktio G^0 kuvaa elektronin etenemistä kahden pisteen välillä, ja funktio t kuinka fotoelektroni siroaa naapuriatomeista. XAS-spektroskopiaan suunnitellut tietokoneohjelmat FEFF ja FDMNES perustuvat tähän. [29, 30]

Fermin kultaisen säännön ratkaisemiseksi on kehitelty myös muita menetelmiä, joita ovat esimerkiksi kvanttikenttäteoriaan perustuva Bethe-Salpeter-yhtälö sekä reaaliaikamenetelmä, jossa aaltofunktioita simuloidaan ajan funktiona. [31, 32]

5.4.1 Sidottujen tilojen siirtymät

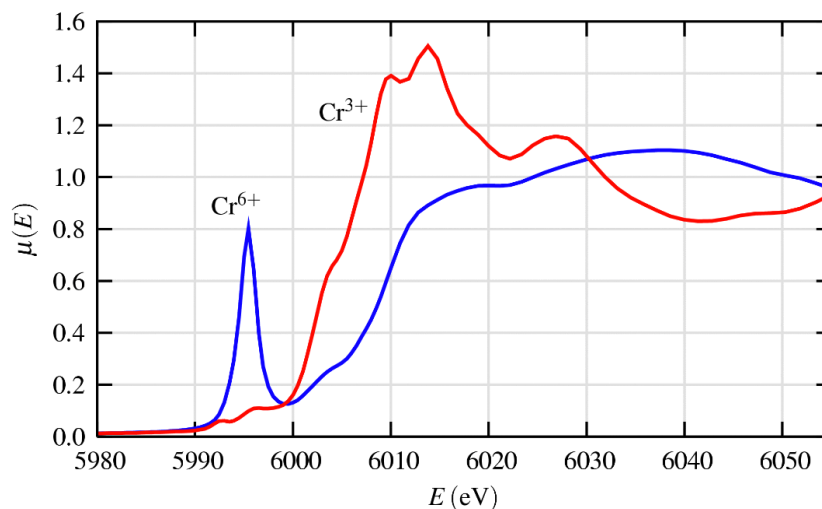
XANES-spektrissä pre-edge-alueella voi esiintyä piikkejä, jotka ovat seurausta sidottujen tilojen transitioista. Piikkien muoto voi vaihdella yksinkertaises-

ta hyvinkin monimutkaisiin muotoihin. $3d$ siirtymämetallien K-kuoren röntgenabsorptiossa pre-edge piikki aiheutuu yleensä $1s \rightarrow 3d$ siirtymästä, joka ei ole valintasääntöjen mukaan sallittu siirtymä. Se kuitenkin havaitaan, sillä $3d$ -orbitaali voi sekoittua esimerkiksi ligandin $2p$ -orbitaalin kanssa, jolloin sillä on myös p -luonnetta, ja siirtymästä voi tulla osittain dipolisallittu. Ligandin orbitaalien sekoittuminen on symmetriasyistä mahdotonta sentrosymmetrisissä systeemeissä, kuten kuutiollisen symmetrian tapauksessa. Jos metalli-ioni sijaitsee tetraedrisella paikalla kiderakenteessa, $3d$ -orbitaalit voivat sekoittua vahvastikin ligandien $2p$ -orbitaalien kanssa, mikä voi tehdä pre-edgestä hyvinkin voimakkaan. Sen intensiteetistä voi näin ollen päätellä esimerkiksi ionin koordinaatiosymmetrian.

Kuvassa 4 on kromin K-kuoren XANES-spektrit Cr^{3+} - ja Cr^{6+} -oksidoille. Ionit, joilla on miehittämättömiä d -vöitä, pd -hybridisaatio riippuu voimakkaasti koordinaatioympäristöstä: tetraetrisella rakenteella pd -hybridisaatio on paljon voimakkaampi kuin oktaedrisella rakenteella. $1s$ -tilalta irronneella fotoelektronilla on myös p -luonnetta. [33] XANES-spektri on herkkä p -elektronin mahdollisten tilojen lukumäärälle. Mahdollisten tilojen määrään vaikuttaa se, kuinka paljon d -orbitaalit ovat limittäin p -orbitaalien kanssa lähellä Fermi tasoa. Cr^{6+} -oksidin tapaksessa Cr^{6+} pd -hybridisaatiosta aiheutuu voimakkaasti lokalisoitunut molekyyliorbitaalitila, josta aiheutuu voimakas pre-edge-piikki, joka voidaan tulkita elektronin siirtymisenä sidotulle energiatilalle.

5.4.2 Moninkertainen sironta

Matalilla energioilla röntgenfotonin kantama väliaineessa on suurempi kuin korkeilla energioilla. Tästä syystä fotoelektroni voi irrotessaan sirota useammasta lähinaapurista. XANES-spektristä saadaan tietoa kolmiulotteisesta



Kuva 4: Kromin K-reunan XANES-spektri Cr^{3+} - ja Cr^{6+} -oksidoille. Voimakas pre-edge piikki Cr^{6+} -oksidin tapauksessa on seurausta tetraedrisestä rakenteesta. [33]

rakenteessa, sillä fotoelektroni siroaa eri suuntiin sirottavista atomeista. XANES-spektri on herkkä pienillekin muutoksille, sillä vaikka kahden näytteen mitatut EXAFS-spektrit olisivat samanlaiset, voivat XANES-spektrit olla erilaiset. Fotoelektronin monikertainen sironta on yksi syy sille, miksi XANES-spektrin teoreettinen mallintaminen on hankalaa, vaikkakin edistystä on tapahtunut. Muffinssivuoka-potentiaalia käyttäen on kuitenkin moninkertaista sirontaa kyetty mallintamaan melko hyvin.

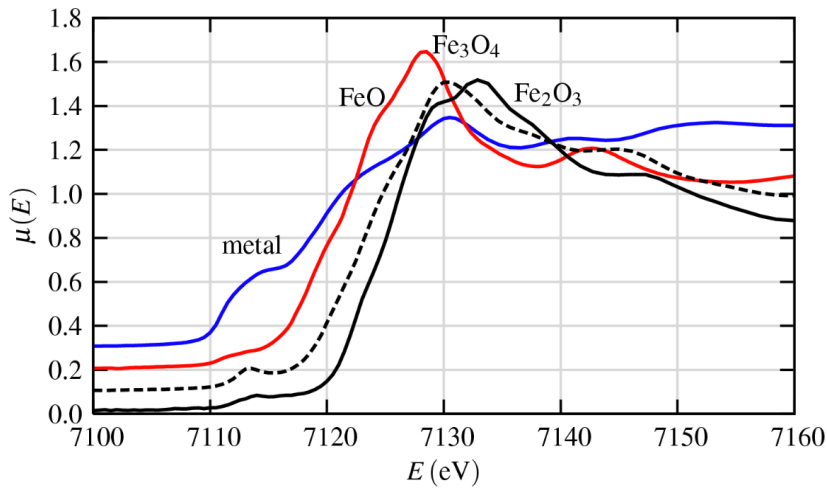
5.4.3 Hapetysluku

Absorptioreunan energia ei ole tarkasti määritelty. Siitä huolimatta absorptioreunan energiat ovat osoittautuneet hyödyllisiksi absorboivan atomin hapetustilaa määritettäessä, sillä hapetusluvun kasvaessa absorptioreunan energia kasvaa. Kuvassa 5 on raudan K-reunan XANES-spektrit metalliselle raudalle sekä erilaisille raudan oksidoille, joista havaitaan absorptioreunan energian riippuvuus hapetusluvusta.

Hapetusluvun voidaan ajatella olevan atomin kuvitteellinen varaus. Si-

doksessa elektronegatiivisempi atomi sitoo elektroneja vahvemmin, jolloin atomin hapetusluku pienenee. Atomilla, jolla on pienempi elektronegatiivisuus, on suurempi hapetusluku. Atomeilla, joilla on suurempi hapetusluku, on myös suurempi sähkövaraus. Tällöin kuorielektroni tarvitsee suuremman energian irrotakseen sidotulta tilalta.

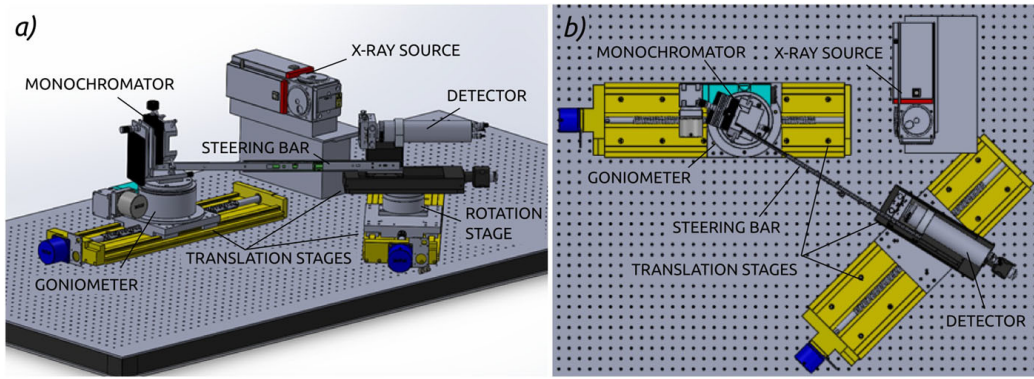
Vaihtoehtoinen reunaenergioiden tulkinta on jatkumoresonanssit, jotka sisältävät kuorielektronin siirtymisen korkean energian tiloille jatkumotason yläpuolelle. Esimerkkinä tästä on absorboivan atomin ja fotoelektronia sirottavan lähiatomin välille syntyvä potentiaaliukuoppa. Kun absorboivan atomin ja sirottaja-atomin välinen etäisyys pienenee, jatkumotason energia kasvaa verrannollisuuskertoimella $1/R^2$. Lyhyemmillä sidoksilla on korkeampi hapetusluku, jolloin myös tämä malli ennustaa reunaenergian kasvamisen hapetusluvun kasvaessa. Tätä tietoa hyödynnetään esimerkiksi koordinaatioke-
miassa.



Kuva 5: Raudan K-reunan XANES-spektri metalliselle raudalle sekä rautaoksidoille. Absorptioreunan energia riippuu hapetusluvusta. Myös pre-edge piikin paikka, muoto ja voimakkuus tyypillisesti korreloi hapetusluvun kanssa. [33]

6 HelXAS-spektrometri

Helsingin yliopiston materiaalfysiikan osaston röntgenlaboratorion röntgenabsorptiospektrometri [34] perustuu Johann geometriaan: polykromaattinen röntgenlähde, pallotaivutettu kideanalysaattori sekä röntgenilmaisimien ovat Rowlandin kehällä, jotta saataisiin monokromaattista röntgensäteilyä sekä haluttu fokus. Kuvassa 6 on 3D mallinnus HelXAS-spektrometrin.



Kuva 6: HelXAS-spektrometrin 3D-mallinnus. [34]

Röntgenlähteenä on konventionaalinen 1,5 kW:n röntgenputki, jossa on hopea-anodi. Hopea-anodi mahdollistaa toiminnan spektrometrin energia-alueella 4-20 keV, joka kattaa 3d siirtymämetallien K-kuoren sekä 5d siirtymämetallien L-kuoren spektroskopian. Polykromaattisten röntgensuihkun monokromatisointiin (ja fokusointiin) käytetään pallotaivutettuja kideanalysointoreita (spherically bent crystal analyzers, SBCA). Monokromatisointi perustuu Braggin lakiin

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (12)$$

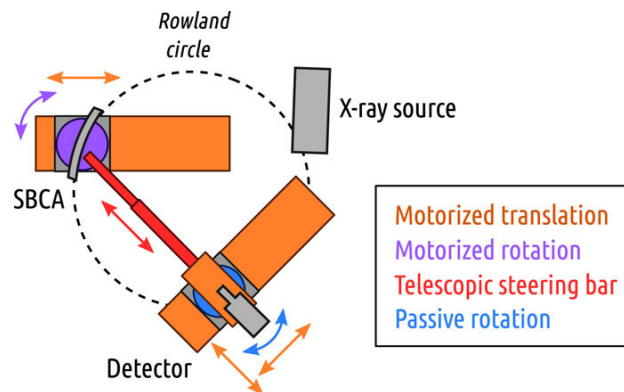
jossa d_{hkl} on atomien välimatka hilassa, n kokonaisluku, θ poly- ja monokro-

maattisen röntgensuihkun välinen kulma ja λ on monokromaattisen eli diffraktoituneen röntgensuihkun aallonpituus. Hilatasojen välinen etäisyys riippuu Millerin indekseistä, joten valitsemalla oikea kiderakenne kideanalysaattorille, saadaan monokromaattiselle röntgensäteilylle haluttu aallonpituus. Röntgensäteilyn aallonpituuden ja energian välillä on relaatio

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (13)$$

jossa h on Planckin vakio ja c valon nopeus tyhjiössä. Mitattaessa raudan K-reunan absorptiota, käytetään HelXAS-spektrometrissa Si(531)-kidettä.

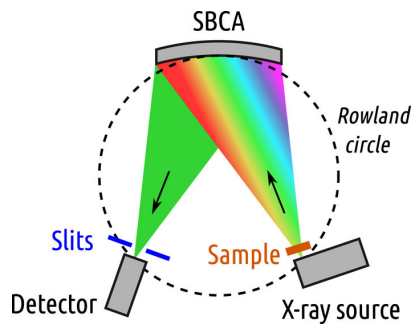
Mittalaitteisto on rakennettu siten, että röntgenlähde pysyy paikallaan, ja muita komponentteja voidaan moottoreiden avulla liikuttaa Rowlandin kehällä halutun röntgensäteilyn aallonpituuden sekä fokusoinnin saavuttamiseksi. Tätä on havainnollistettu kuvassa 7 sekä myös kuvissa 8 ja 9. Mitattavat näytteet voidaan sijoittaa monipaikkaiseen näytteenvaihtajaan, joka mahdollistaa automatisoidut mittaukset.



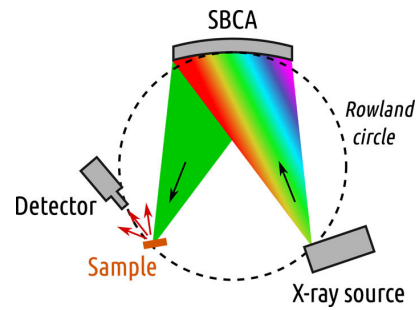
Kuva 7: Tärkeimmät komponentit seuraavat Rowlandin kehää. [34]

Spektrometria voidaan käyttää läpäisy- ja fluoresenssimittauksiin sekä kuvantamiseen. Absorptiospektri voidaan mitata suoraan läpäisygeometri-

aa hyödyntäen (kuva 8). Näyte voidaan asettaa joko suoraan röntgenlähteen eteen tai vaihtoehtoisesti ilmaisimen eteen. Joissain tapauksissa on käytettävä epäsuoraa absorptiomittausta, jossa mitataan fluoresenssia (kuva 9). Ilmaisimien valitaan sen mukaan, mikä on mittauksen tarkoitus. Läpäisygeometriassa käytetään NaI tuikeilmaisinta tai Amptek FastSDD puolijohdeilmaisinta, jota käytetään myös fluoresenssimittauksissa. Kuvantamisessa käytetään Advacam Modupix -ilmaisinta.



Kuva 8: Suora XAS-mittaus läpäisygeometrialla. [34]



Kuva 9: Epäsuora XAS-mittaus fluoresenssigeometrialla. [34]

7 Mittaukset

XANES-spektrit mitattiin Helsingin yliopiston materiaalfysiikan osaston röntgenlaboratoriassa HelXAS-laitteistoa käyttäen. Spektrit mitattiin aerobisissa olosuhteissa noin 24 tuntia maa-ainesten järvivesi-inkuboinnin aloittamisen jälkeen sekä anaerobisissa olosuhteissa noin 4 kuukautta anaerobisen inkuboinnin aloittamisen jälkeen. Referenssinäytteeksi valittiin rauta-fosfaattimineraali vivianiitti ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

7.1 Taustakohina

Röntgenmittausiin liittyy aina taustakohinaa, joka on peräisin esimerkiksi röntgensäteilyn siroinnasta ja fluoresenssista sekä taustasäteilystä. Tausta otetaan mittauksissa huomioon mittaamalla taustaa röntgensuihkun molemmilta puolilta siirtämällä ilmaisinta sivuun pois suorasta suihkusta. Saatuun dataan sovitetaan matalan asteen polynomi, joka vähennetään spektreistä. Spektri muodostetaan mittausten perusteella käyttäen yhtälöä

$$\mu x = \frac{I_0 - y_0}{I - y}, \quad (14)$$

jossa I_0 on mitattu suoran röntgensuihkun intensiteetti, I näytteen läpäissyt intensiteetti sekä y_0 ja y taustamittauksiin sovitetut polynomit.

7.2 Näytteenvalmistus

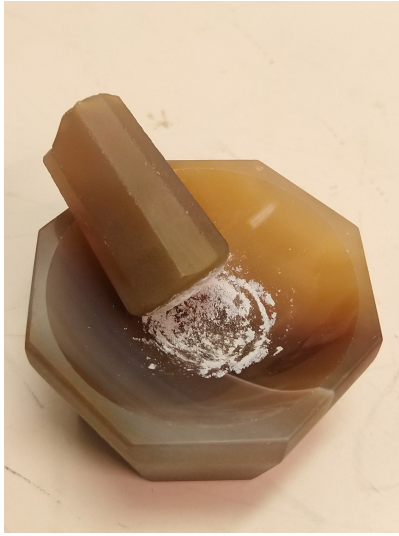
XANES-mittauksia varten valmisteltiin referenssinäytteet sekä näytteet järvivesi-maa-inkuboinneista aerobisissa ja anaerobisissa olosuhteissa. Laitteiston energiakalibraatiota silmällä pitäen kaikkien näytteiden mittausten yhteydessä mitattiin myös 0,01 mm paksun rautakalvon XANES-spektri.

7.2.1 Referenssinäytteet

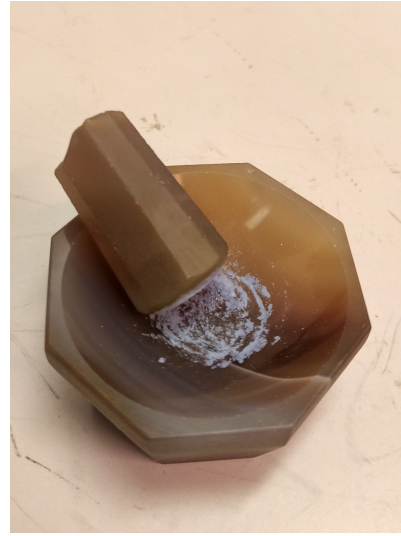
Referenssinäytteet valmistettiin mittaamalla haluttu määrä näytettä ja sekoittamalla se homogeeniseksi seokseksi perunajauhon kanssa morttelia apuna käyttäen. Valmistunut seos asetettiin ilmatiiviin näytekammion sisään kaptonkalvojen väliin. Referenssinäytteeksi valittiin Luonnontieteellisestä keskusmuseosta tutkimuskäyttöön saatu luonnollinen mineraalinäyte vivianiitti, josta valmistettiin näytteet sekä hapettuneesta että mahdollisesti vähemmän hapettuneesta osasta heliumilla täytettyä hanskapussia apuna käyttäen. Lopullisessa analyysissä käytettiin sen näytteen spektriä, joka Fe(II)-pitoisuuden havaittiin olevan suurempi.

Mineraalista pyrittiin löytämään niukasti hapettunutta vivianiittia haluaisemalla isompia kappaleita pienemmiksi. Näytteiden sisältä paljastuikin läpinäkyviä ja lähes kirkkaita kiteitä, joista jauhettuna muodostui valkoista jauhetta (kuva 10) ja melko nopeasti jauhamisen jälkeen jauhe muutti väriään siniseksi (kuva 11). Näyte XANES-mittausta varten valmistettiin jauhamalla vivianiittia hansakapussissa, joka oli täytetty heliumkaasulla. Näyte hapettuneesta vivianiitista otettiin kappaleen mustuneesta pinnasta.

Vivianiittimineraalin lisäksi mitattiin XANES-spektrit myös synteettiselle pyriitille (FeS_2) ja götiitille ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) sekä metalliselle raudalle. Pyriitin ja götiitin spektrejä ei kuitenkaan päädytty käyttämään lopullisessa analyysissä, sillä niiden muodostuminen anaerobisissa olosuhteissa ja alhaisessa sulfaattipitoisuudessa on vähäistä.



Kuva 10: Jauhettu vivianiittinäyte.



Kuva 11: Hapettunut vivianiittinäyte.

7.2.2 Maa-aines ja järvivesi inkuboinnit

Kiintoaineen matkaa metsistä ja pelloilta järviveteen ja järven pohjalle simuloitiin sekoittamalla viittä erilaista maa-ainesta järviveteen. Maa-ainesten tunnuksena oli yhdistelmä M ja numero (M1-M5). M1 oli metsämaa ja muut maat otettiin pelloilta. Osaan näytteistä lisättiin hiiltä dekstroosisokerina. Lisäyksen tarkoituksena oli mallintaa rehevöitymistä ja sen vaikutusta pohjasedimentin prosesseihin ja raudan kemiaan. Näytteet siirrettiin tämän jälkeen viileään ja pimeään ympäristöön. Ensimmäisen näytteenoton jälkeen aloitettiin anaerobinen inkubointi pimeässä ja viileässä.

Näytteitä valmistettiin kymmenen (näytteet 1a-10a), joille jokaiselle valmistettiin myös yksi samanlainen rinnakkaisnäyte (näytteet 1b-10b). Taulukossa 1 on esitetty maa-aineksista M1-M5 valmistetut näytteet, sekä merivedeen samoista maa-aineksista valmistetut referenssinäytteet.

Mittaukset järvivesi-kiintoaine -näytteille suoritettiin noin 24 tuntia ja

noin neljä kuukautta inkuboinnin aloittamisesta aerobisissa sekä anaerobisissa olosuhteissa. Näytteet geeliytettiin Agar agarilla (VWR), jotta vältettäisiin kiintoaineen sedimentoituminen näytekammion pohjalle mittausten aikana. Järviveteen lisättiin Agar agaria noin 1 m%, jonka jälkeen seosta lämmitettiin 90-100 celsiusasteen lämpötilaan. Seoksen lämpötilan ollessa noin 60 celsiusastetta lisättiin seokseen inkubointiastioiden pohjalle sedimentoitunutta kiintoainesta silmämääräisesti kiintoaine/neste-suhteessa 1:4. Näytekammiona käytettiin ilma- ja vesitiivistä monipaikkaista näytekiekkoa. [35] Spektrit mitattiin energia-alueella 7.05 - 7.25 keV siten, että mittauksien pääpaino oli absorptioreunan alueella välillä 7.1 - 7.18 keV.

Maa	Näyte		Näyte (C)		Ref [35]	Ref (C) [35]
M1	1a	1b	6a	6b	M1C0S1	M1C1S1
M2	2a	2b	7a	7b	M2C0S1	M2C1S1
M3	3a	3b	8a	8b	M3C0S1	M3C1S1
M4	4a	4b	9a	9b	M4C0S1	M4C1S1
M5	5a	5b	10a	10b	M5C0S1	M5C1S1

Taulukko 1: Maa-aineksista M1-M5 valmistetut näytteet. Merkintä (C) tarkoittaa näytteeseen lisättyä hiiltä.

8 Tulokset

Mittausdata esittää määrättyssä ajassa ilmaisimelle saapuvien fotonien intensiteettiä energian funktiona. Jotta päästäisiin käsiksi absorptiokertoimeen μ (tai oikeastaan absorptioon μx), käytetään mitatulle intensiteetille yhtälöä (2). Taustavähennyksen lisäksi spektriin sovitetaan suora pre-edge-alueelle, joka vähennetään spektristä ja μx normalisoidaan siten, että spektri alkaa arvosta 0 ja asettuu oskilloimaan valkoisen piikin jälkeen arvon 1 molemmin puolin.

Vivianiittireferenssin absorptiospektriä verrattiin vesi/maa-näytteisiin käyttäen pienimmän neliösumman metodia, jonka avulla vertailtiin kustakin maasta valmistettuja anaerobisia näytteitä aerobisen näytteen kanssa. Mallispektreistä muodostetaan lineaarikombinaationa halutulle näytteelle rekostruktio, jonka hyvydestä voidaan arvioida näytteessä olevan yhdisteen määrä.

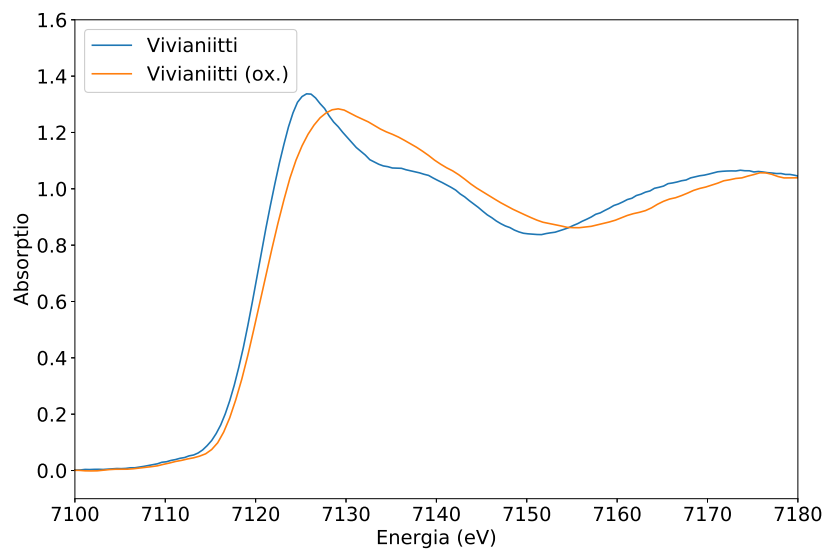
8.1 Referenssit

Vivianiittinäytteestä oli tarkoitus saada mittauksiin mahdollisimman vähän hapettunutta mineraalia. Tästä syystä näytteitä valmistettiin sekä hapettuneesta mustasta pintaosasta että kiteen sisältä löydetystä läpikuultavasta osasta heliumkaasulla täytetyssä hanskapussissa. Mikäli kiteen sisältä otettu näyte olisi pintaosaa vähemmän hapettunut, tulisi XANES-spektrissä reunaenergian olla matalammalla energialla kuin pintaosasta mitatun näytteen spektrissä.

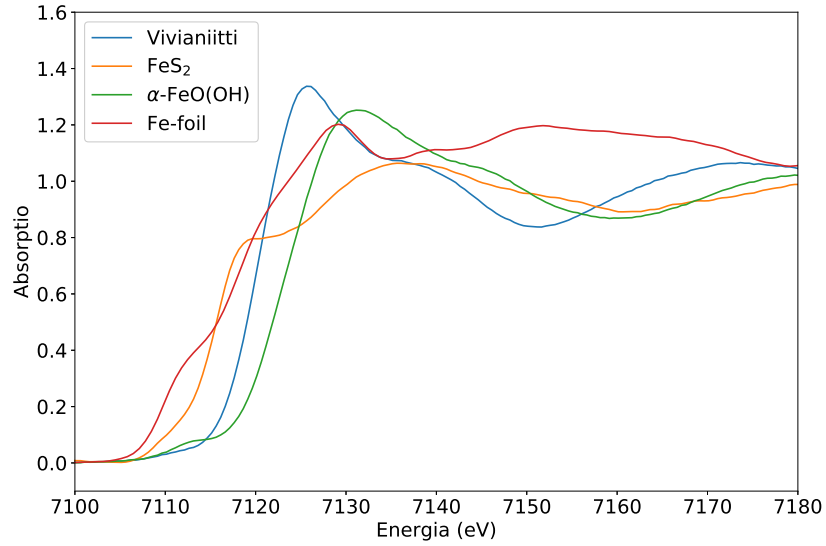
Vivianiitista mitatut spektrit on esitetty kuvassa 12. Reunaenergioissa on selvä ero, jonka perusteella voidaan todeta, ettei vivianiitti ole (täysin) hapettunut. Ero spektrien muodossa johtuu todennäköisesti siitä, että mit-

tauspisteiden määrä vähemmän hapettuneen näytteen kohdalla on suurempi ja mittausaika pidempi.

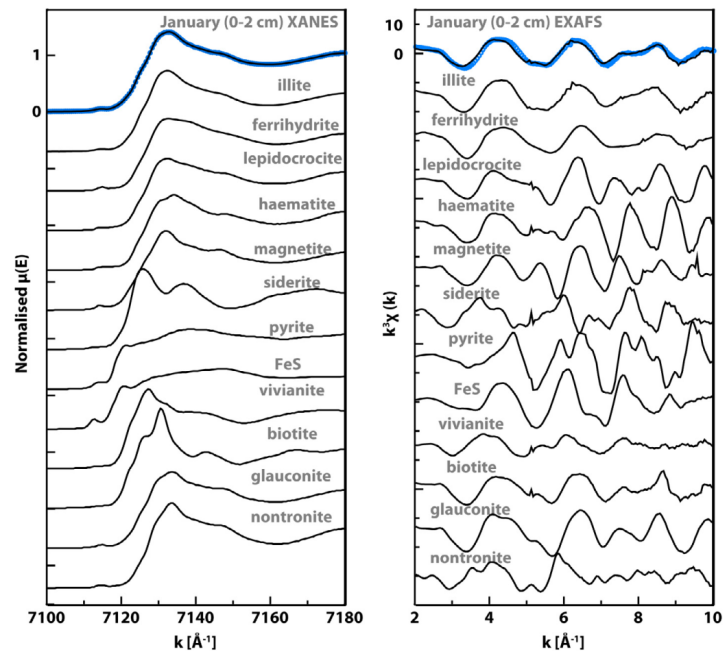
Vivianiitin lisäksi referenssispektrit mitattiin metalliselle raudalle sekä synteettiselle pyriitille ja götiitille. Kaikki spektrit on esitetty kuvassa 13 ja ne vastaavat muodoltaan kirjallisuudesta löytyneitä spektrejä. [17, 20, 36, 37] Kuvassa 14 on kirjallisuudesta löytyneitä mineraalien Fe K-reunan XANES-spektrejä, mukaan lukien vivianiitin, pyriitin sekä götiitin spektrit. Mitatuista spektreistä on hyvin havaittavissa reunaenergian riippuvuus raudan hapetusasteesta: hapetusluku metallisessa raudassa on 0, pyriitissä +2 ja götiitissä +3. Vivianiitissa on rautaa hapetusluvuilla +2 ja +3.



Kuva 12: Hapettuneen (Vivianiitti (ox.)) ja vähemmän hapettuneen (Vivianiitti) vivianiittimineraalin Fe K-reunan XANES-spektrit.



Kuva 13: Vivianiitin, pyriitin, götiitin ja metallisen raudan Fe K-reunan XANES-spektrit.



Kuva 14: Kirjallisuudesta löytyneitä Fe K-reunan XANES-spektrejä eri mineraaleille. [37]

8.2 Aerobiset näytteet

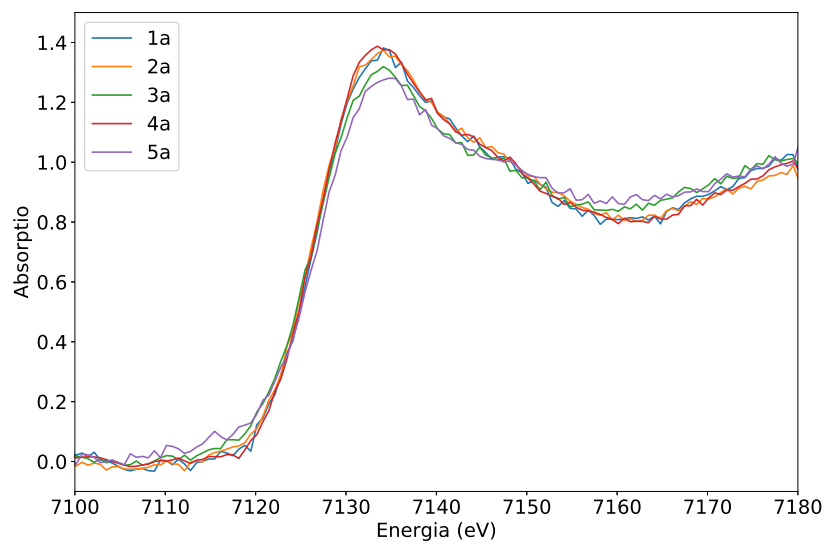
Ensimmäiset näytteet otettiin noin 24 tuntia inkuboinnin aloittamisesta aerobisissa olosuhteissa. Näytteitä otettiin 20 kappaletta: viisi näytettä ilman lisättyä hiiltä (näytteet 1a-5a) ja viisi näytettä joihin oli lisätty hiiltä (6a-10a) sekä kullekin edellämainitulle rinnakkaisnäytteet (1b-10b). Yksinkertaisuuden vuoksi nimitetään niitä näytteitä, joihin ei ole lisätty hiiltä, hiilettömiksi näytteiksi, ja niitä joihin on lisätty hiiltä, hiilinäytteiksi.

Absorptiospektrit näytteille 1a-5a on esitetty kuvassa 15 ja näytteille 6a-10a kuvassa 16. Spektreistä havaitaan, että raudan kemia on näytteiden välillä jotakuinkin yhtenevä. Kuvassa 17 on esitetty näytteiden 5b ja 10b sekä niissä käytetyn maa-aineksen M5 spektrit, joista nähdään ettei lisätty hiili ole aiheuttanut muutosta raudan kemiallisessa tilassa 24 tunnin kuluessa inkuboinnin aloittamisesta. Pre-edge alueella havaittavat heikot piikit ovat todennäköisesti seurausta pikemminkin mittaustulosten epätarkkuudesta sekä näytteiden epähomogeenisuudesta kuin kemiallisen tilan muutoksesta.

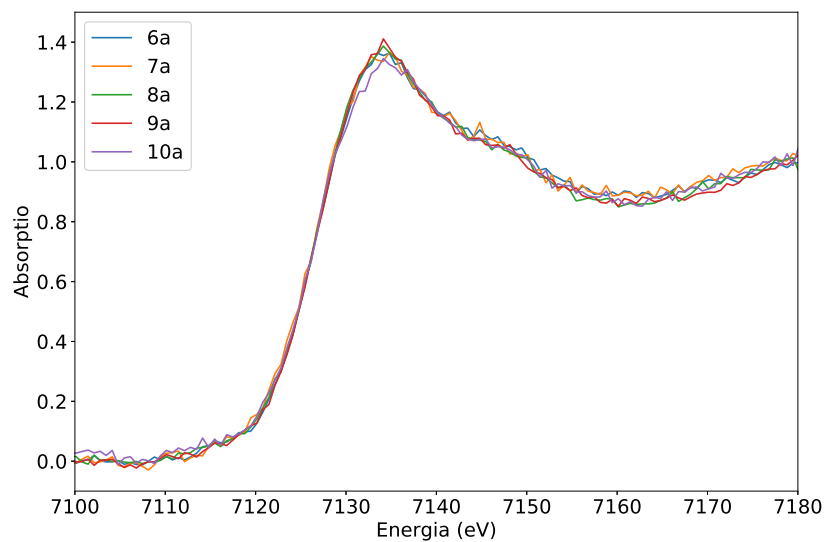
Tuloksia verrattiin Antti-Jussi Kallion mittaamiin inkuboinneissa käytettyjen maaperänäytteiden sekä samoista maaperänäytteistä valmistettujen aerobisten merivesi-inkubointien XANES-spektreihin. [35] Kaikki tulokset on esitetty liitteessä A. Tuloksista voidaan päätellä, ettei maa-aineksissa esiintyvän raudan kemia ole ehtinyt muuttua lyhyen inkuboinnin aikana, eikä nopeita mineralogisia muutoksia tapahdu kyseisissä olosuhteissa. Lisäksi voidaan päätellä, että orgaanisen hiilen lisäyksellä ja suolapitoisuudella on vähäinen merkitys raudan mineralogiaan erilaisissa savi- ja hietamaissa. Tulokset olivat odotusten mukaisia, sillä aerobiset olosuhteet eivät suosi raudan pelkistymistä, eivätkä sedimentin ja vesipatsaan väliset prosessit ole nopeita.

Aerobisten näytteiden tuloksia tarkastelemalla todetaan, että mittaustulokset

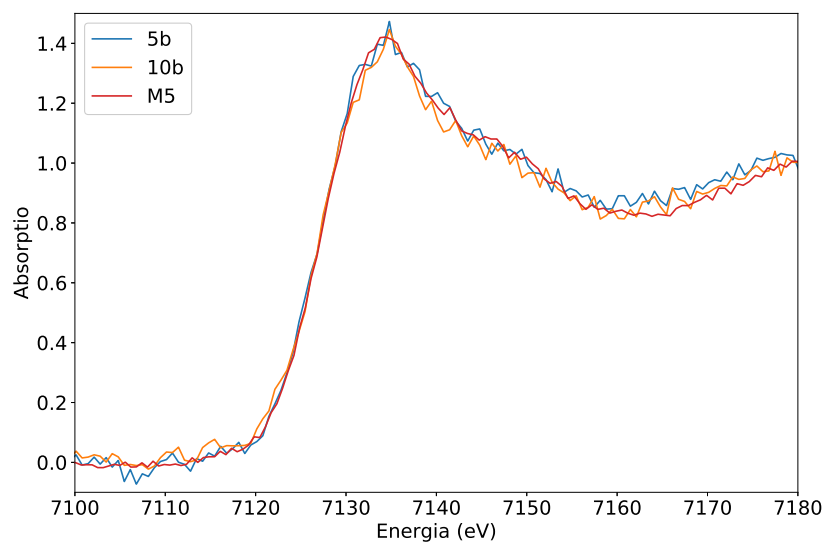
pisteiden määrää sekä mittausaikaa on syytä kasvattaa paremman resoluution mahdollistamiseksi anaerobisia näytteitä mitattaessa. Lisäksi on syytä kiinnittää erityistä huomiota laitteiston komponenttien sekä fokuksen paikan pysyvyyteen mittausten välillä. Näytteen valmistuksessa tulee kiinnittää erityistä huomiota näytteiden homogeenisuuteen erityisesti näytteisiin tulevan kiintoaineen sekä agarin määrän osalta.



Kuva 15: Raudan K-reunan XANES-spektrit viidelle maanäytteelle, joissa ei ole lisättyä hiiltä, 24 h inkuboinnin jälkeen.



Kuva 16: Raudan K-reunan XANES-spektrit viidelle maanäytteelle, joissa on lisättyä hiiltä, 24 h inkuboinnin jälkeen.

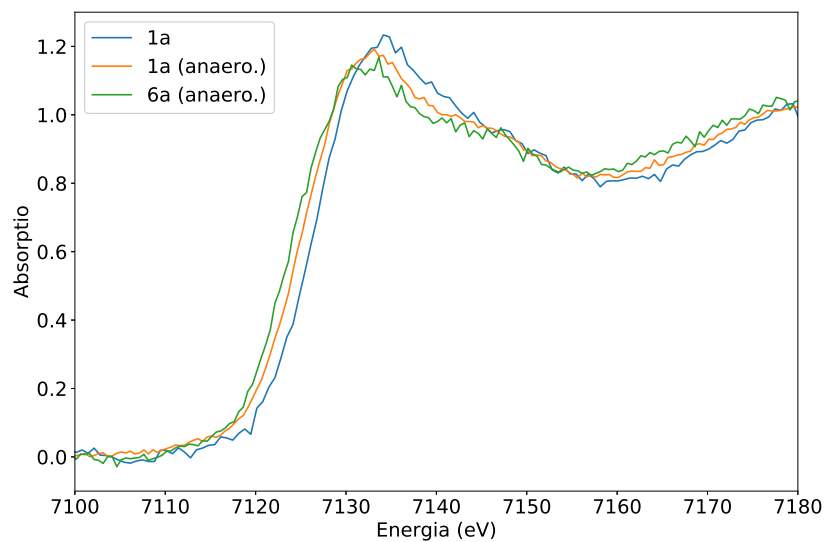


Kuva 17: Aerobisten rinnakkasnäytteiden 5b ja 10b sekä niissä käytetyn kuivan maan aineksen M5 [35] spektrit.

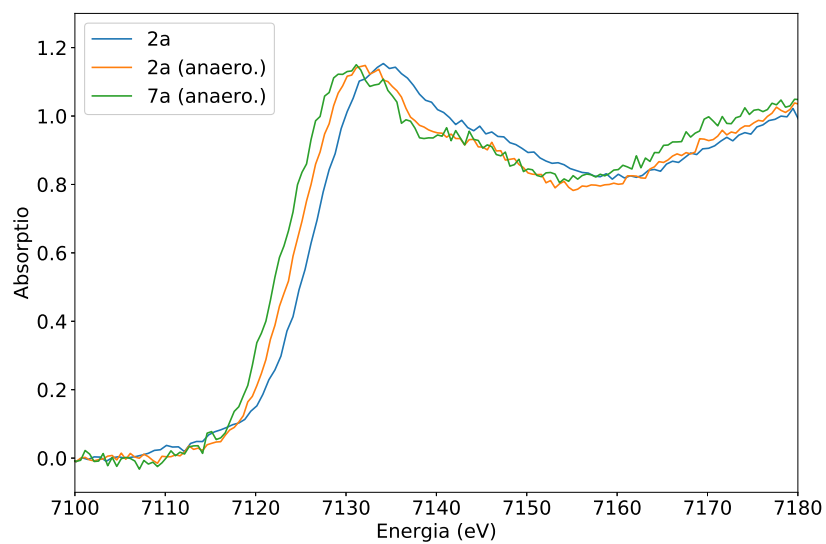
8.3 Anaerobiset näytteet

Seuraavat näytteet samoista koeyksiköistä otettiin noin neljän kuukauden kuluttua anaerobisen inkuboinnin aloittamisen jälkeen. Tulosten resoluution parantamiseksi kasvatettiin mittauspisteiden määrää 300 pisteestä 400 pisteeseen sekä mittausaikaa kunkin pisteen kohdalla 1-9 sekuntia mitattaessa anaerobisia näytteitä. Spektrit mitattiin näytteille 1a-10a anaerobisissa olosuhteissa. Rinnakkaisnäytteistä mitattiin spektrit näytteille 1b-4b. Mitatut spektrit on esitetty liitteessä B, jossa tuloksia on verrattu samojen näytteiden aerobisten 24 h inkubointinäytteiden spektreihin. Tuloksista havaitaan raudan K-reunan energian siirtymä pienemmälle energialle, joka viittaa raudan hapetustilan muutokseen ($+3 \rightarrow +2$) eli Fe(II)-pitoisuuden kasvamiseen. Odotusten mukaisesti energiasiirtymä on selkeämmin havaittavissa niiden näytteiden kohdalla, joihin on lisätty hiiltä (näytteet 6a-10a).

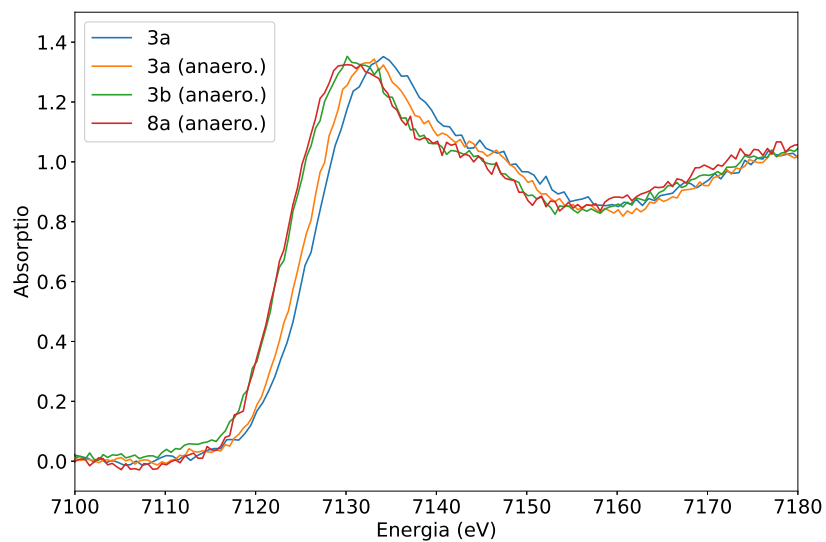
Kuvissa 18, 19, 20, 21 ja 22 on esitetty kustakin maasta valmistettujen aerobisen sekä anaerobisten hiilettömän ja hiilellisen näytteen spektrit, jolloin raudan K-reunan energiasiirtymä on havaittavissa anaerobisen inkuboinnin sekä hiililisäyksen ansiosta. Tulokset ovat järkeenkäyviä kaikkien maiden paitsi maanäytteen M3 kohdalla, jossa hiilettömän 3b-näytteen spektrin reunaenergia vastaa hiilellisen 8a-näytteen reunaenergiaa.



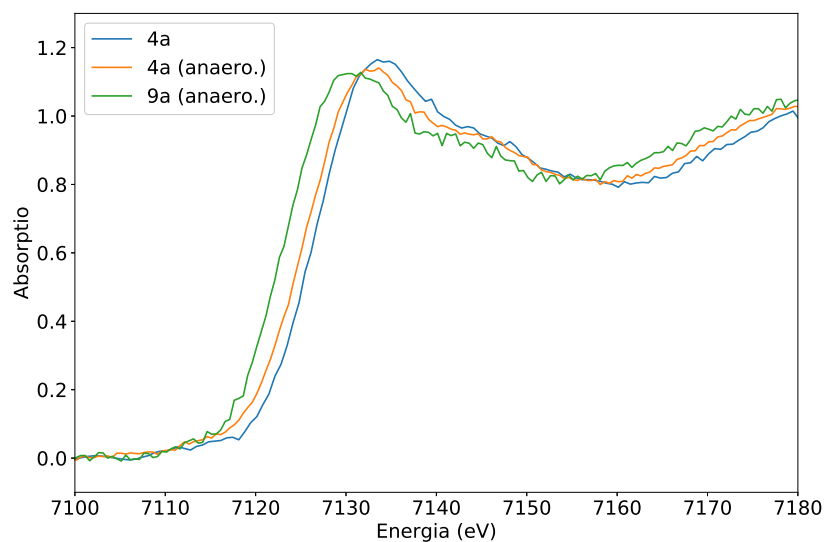
Kuva 18: M1-maasta valmistettujen näytteiden spektrit. 1a=alkutilanne, 24 h;
1a (anaero.)=ei hiililisäystä; 6a (anaero.)=hiililisäys



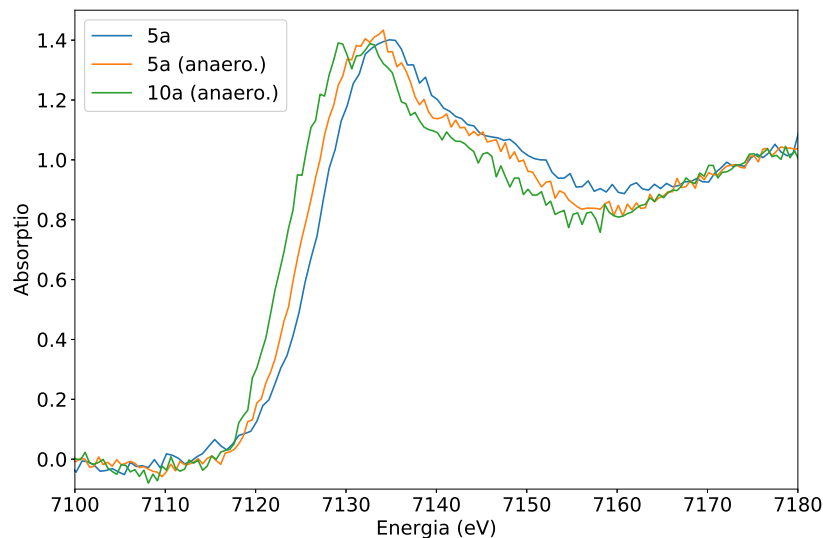
Kuva 19: M2-maasta valmistettujen näytteiden spektrit. 2a=alkutilanne, 24 h;
2a (anaero.)=ei hiililisäystä; 7a (anaero.)=hiililisäys



Kuva 20: M3-maasta valmistettujen näytteiden spektrit. 3a=alkutilanne, 24 h; 3a/3b (anaero.)=ei hiililisäystä; 8a (anaero.)=hiililisäys



Kuva 21: M4-maasta valmistettujen näytteiden spektrit. 4a=alkutilanne, 24 h; 4a (anaero.)=ei hiililisäystä; 9a (anaero.)=hiililisäys



Kuva 22: M5-maasta valmistettujen näytteiden spektrit. 5a=alkutilanne, 24 h; 5a (anaero.)=ei hiililisyä; 10a (anaero.)=hiililisyä

8.4 Vivianiitin muodostuminen

Vivianiitin muodostumista on verrattu samasta maasta valmistettujen anaerobisten sekä aerobisten näytteiden välillä. Tulokset kuvaavat sitä, kuinka suuri osa anaerobisissa näytteissä esiintyvistä raudan yhdisteistä on vivianiittia verrattuna lähtötilanteeseen. Tulokset on esitetty prosentteina taulukossa 2 niin, että Fe(II) olisi muodostunut vivianiittina anaerobisissa näytteissä. Tulosten perusteella vivianiittia on muodostunut hiilettömissä näytteissä 12 - 22 % ja hiilellisissä näytteissä 31 - 50 %. Nämä prosenttiluvut ovat todennäköisesti yliarvioita vivianiitin muodostumiselle, mutta tuloksista voidaan kuitenkin päätellä, että raudan voimakkaampi pelkistyminen edesauttaa vivianiitin tai muiden Fe(II)-mineraalien muodostumista. Taulukossa 3 on esitetty kuinka paljon anaerobisissa hiilinäytteissä esiintyvistä raudan yhdisteistä on vivianiittia verrattuna anaerobisten hiilettömän näytteen raudan

yhdisteisiin.

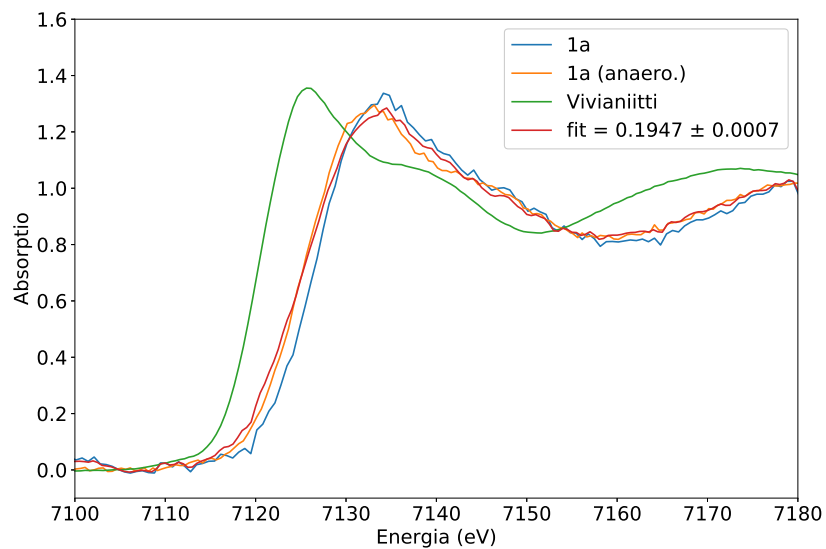
Kuvissa 23-32 on esitetty pienimmän neliösumman metodia hyödyntäen vivianiittireferenssin spektrin ja anaerobisen näytteen spektrin lineaarikombinaatiot anaerobisille näytteille.

Maa	Näyte	Näyte (anaero.)	Vivianiitin muodostuminen
M1	1a	1a	$19 \pm 0,07 \%$
	6a(C)	6a(C)	$31 \pm 0,14 \%$
M2	2a	2a	$22 \pm 0,07 \%$
	7a(C)	7a(C)	$44 \pm 0,13 \%$
M3	3a	3a	$12 \pm 0,11 \%$
	8a(C)	8a(C)	$45 \pm 0,11 \%$
M4	4a	4a	$18 \pm 0,08 \%$
	9a(C)	9a(C)	$50 \pm 0,10 \%$
M5	5a	5a	$20 \pm 0,09 \%$
	10a(C)	10a(C)	$47 \pm 0,14 \%$

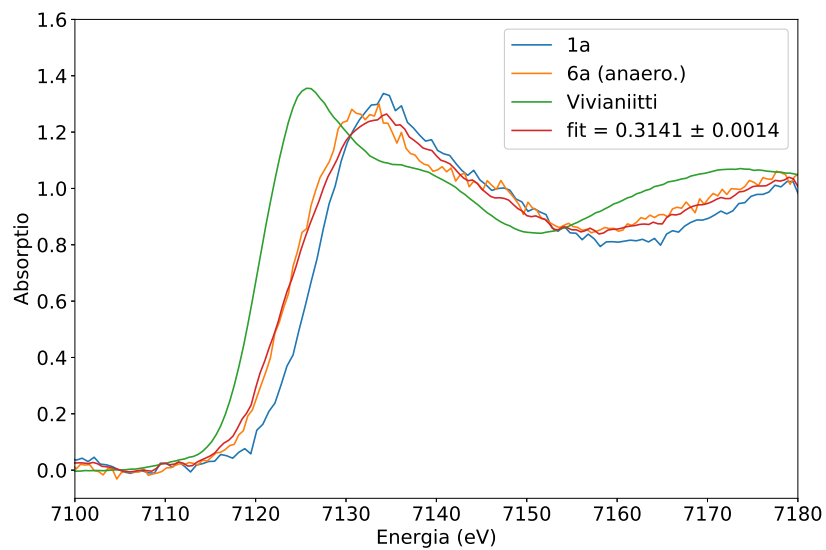
Taulukko 2: Vivianiitin muodostuminen aerobisten ja anaerobisten näytteiden välillä 4 kk inkuboinnin jälkeen.

Maa	Näyte	Näyte (C)	Ero
M1	1a	6a	$16 \pm 0,17 \%$
M2	2a	7a	$29 \pm 0,14 \%$
M3	3a	8a	$36 \pm 0,12 \%$
M4	4a	9a	$36 \pm 0,12 \%$
M5	5a	10a	$28 \pm 0,15 \%$

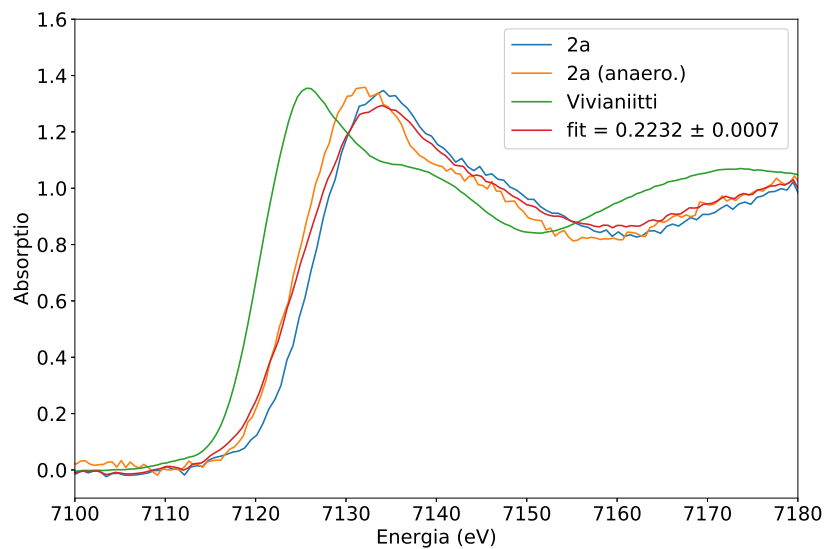
Taulukko 3: Vivianiitin määrän ero hiilettömien ja hiilellisten näytteiden välillä. Erotus on määritetty vertailemalla näytteiden spektrejä pienimmän neliösumman metodia hyödyntäen.



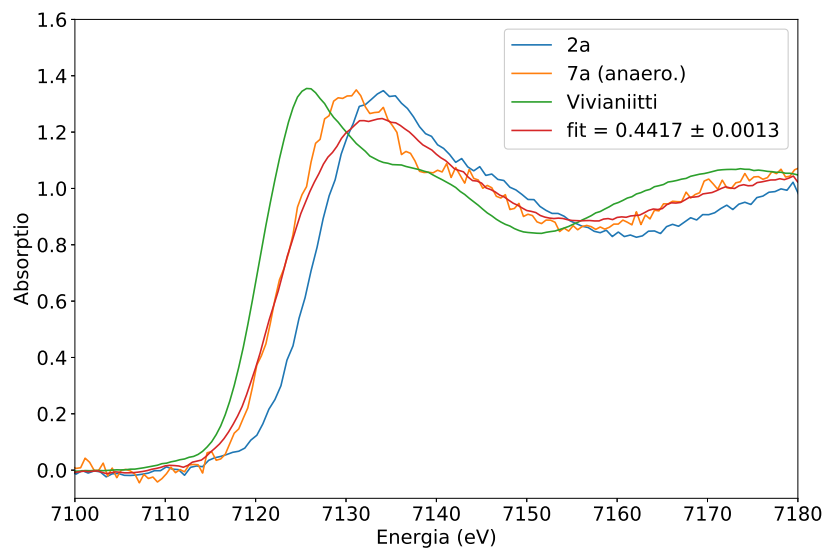
Kuva 23: M1-maasta valmistetun anaerobisen hiilettömän näytteen 1a spektri verrattuna aerobisen 1a näytteen sekä vivianiitin spektriin.



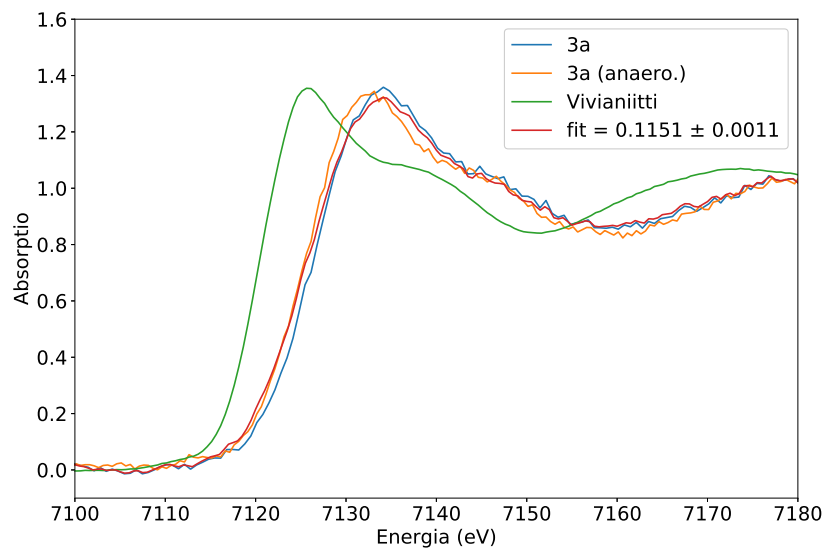
Kuva 24: M1-maasta valmistetun anaerobisen hiilellisen näytteen 6a spektri verrattuna aerobisen 1a näytteen sekä vivianiitin spektriin.



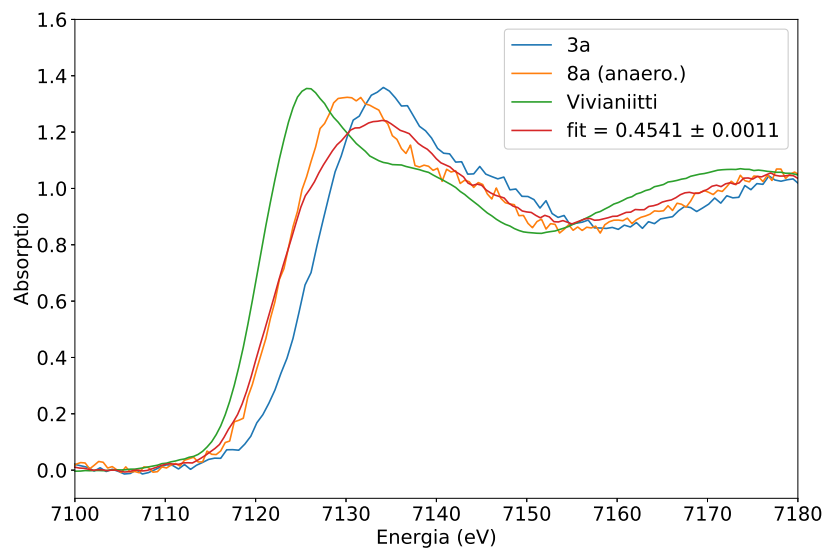
Kuva 25: M2-maasta valmistetun anaerobisen hiilettömän näytteen 2a spektri verrattuna aerobisen 2a näytteen sekä vivianiitin spektriin.



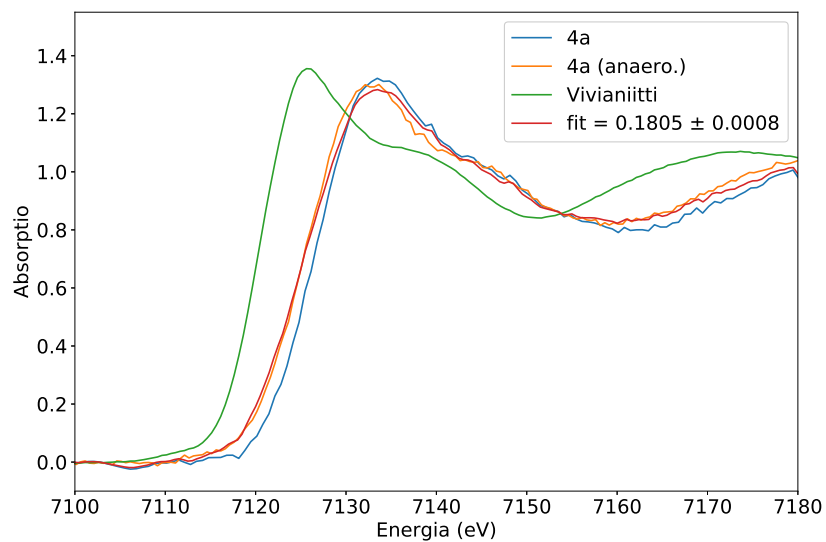
Kuva 26: M2-maasta valmistetun anaerobisen hiilellisen näytteen 7a spektri verrattuna aerobisen 2a näytteen sekä vivianiitin spektriin.



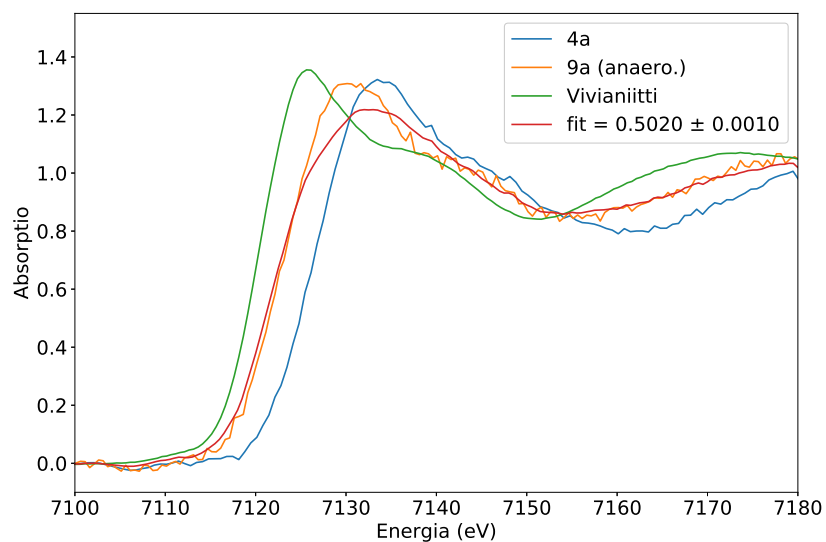
Kuva 27: M3-maasta valmistetun anaerobisen hiilettömän näytteen 3a spektri verrattuna aerobisen 3a näytteen sekä vivianiitin spektriin.



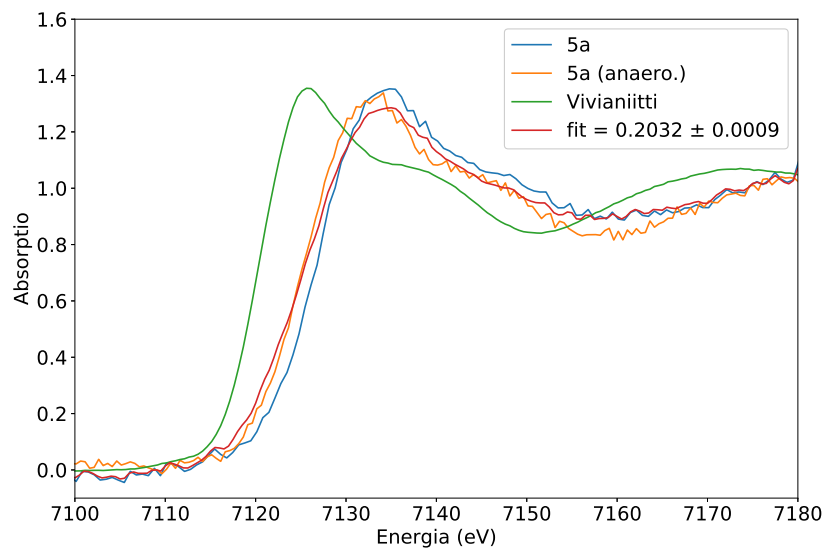
Kuva 28: M3-maasta valmistetun anaerobisen hiilellisen näytteen 8a spektri verrattuna aerobisen 1a näytteen sekä vivianiitin spektriin.



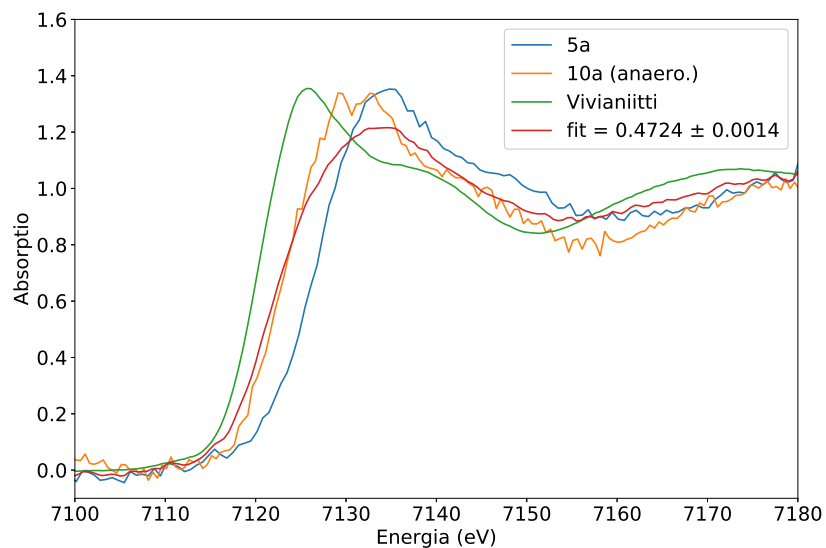
Kuva 29: M4-maasta valmistetun anaerobisen hiilettömän näytteen 4a spektri verrattuna aerobisen 4a näytteen sekä vivianiitin spektriin.



Kuva 30: M4-maasta valmistetun anaerobisen hiilellisen näytteen 9a spektri verrattuna aerobisen 4a näytteen sekä vivianiitin spektriin.



Kuva 31: M5-maasta valmistetun anaerobisen hiilettömän näytteen 5a spektri verrattuna aerobisen 5a näytteen sekä vivianiitin spektriin.



Kuva 32: M5-maasta valmistetun anaerobisen hiilellisen näytteen 10a spektri verrattuna aerobisen 5a näytteen sekä vivianiitin spektriin.

9 Yhteenveto ja johtopäätökset

Tässä työssä tutkittiin raudan kemiaa järvisedimenteissä raudan K-reunan XANES-spektroskopiaa apuna käyttäen. Erodoituneen maa-ainesten matkaa valuma-alueelta järvisedimentiksi simuloitiin inkuboinneilla, joissa maa-aines sekoitettiin järviveteen, josta poistettiin happi typpikaasukuplituksella. Osaan näytteistä lisättiin hiiltä.

Ensimmäiset näytteet XANES-mittauksia varten otettiin 24 tuntia inkuboinnin aloittamisesta aerobissa olosuhteissa. Absorptiospektreistä ei havaittu eroja eri maa-ainesten välillä, eikä myöskään hiililisäys vaikuttanut spektreihin. Tuloksien perusteella varmistuttiin siitä, ettei raudan kemiassa tapahtunut muutoksia aerobisissa olosuhteissa lyhyellä aikavälillä ja samalla saatiin vertailuspektrit kullekin maalle. Noin neljä kuukautta anaerobisen inkuboinnin aloittamisen jälkeen raudan kemiassa havaittiin selkeitä muutoksia. Tuloksista havaitaan raudan K-reunan energian siirtyneen matalemmille energioille viitaten raudan pelkistymiseen ja orgaanisen hiilen havaittiin edesauttavan pelkistymistä. Merkittävä osuus pelkistyvistä raudasta muodosti liukoisen raudan sijaan kiinteitä mineraaleja, jonka ansiosta raudan liikkuvuus järviolosuhteissa vähenee.

Raudan fosforinsitomiskyvyn on havaittu heikentyvän pelkistävässä olosuhteissa, jolloin fosforipitoisuus sekä Fe(II)-pitoisuus kasvavat. Tästä syystä järvien sedimenteissä voi mahdollisesti muodostua vivianiittia, joka on stabiili myös pelkistävässä olosuhteissa, jonka ansiosta sen muodostuminen parantaa sedimentin fosforinsitomiskykyä. Myös sideriitin muodostuminen on mahdollista, mutta sideriitille ei tässä tutkimuksessa mitattu XANES-spektriä. Sideriitin muodostuminen vähentäisi vivianiitin muodostumiseen tarvittavan Fe(II):n pitoisuutta, jolloin vivianiittia muodostuu vähemmän,

ja liuenneessa muodossa olevan fosforin määrä huokosvedessä kasvaa.

Tuloksien perusteella maa-ainesten raudan pelkistymisen anaerobisessa ympäristössä suosii Fe(II)-mineraalien muodostumista. Mitattuja spektrejä verrattiin vivianiitin spektriin ja vertailun perusteella vivianiittia muodostui neljän kuukauden anaerobisen inkuboinnin aikana hiilettömissä näytteissä 12 - 22 % ja hiilellisissä näytteissä 31 - 50 % verrattuna hapelliseen alkutilanteeseen. Orgaanisen hiilen lisääminen kasvatti raudan pelkistymistä ja sai aikaan suuremman vivianiitin tuoton. Näin ollen vivianiitin muodostumisella voi olla merkittävä rooli fosforin sitomisessa järvisedimentteihin. Raudan pelkistymisen ansiosta on myös muissa tutkimuksissa todettu muodostuneen vivianiittia sekä Itämerellä rannikkosedimentissä ja Landsortin syvänteen sedimentissä [16, 17] että järvisedimenteissä. [19, 20] Mikäli vivianiitin lisäksi tai sen sijaan muodostuisi muita Fe(II)-mineraaleja, esimerkiksi sideriittiä, sedimentti ei sitoisi fosforia yhtä tehokkaasti.

Epävarmuutta tuloksiin aiheuttaa näytteiden mahdollinen reagointi hapen kanssa inkuboinnin aikana, näytteenotossa ja -valmistuksessa sekä itse mittauksien aikana. Tuloksien varmuutta heikentää myös näytteiden kiintoaine/neste-suhteen haasteellisesta mittaamisesta aiheutuva näytteiden epähomogeenisuus sekä mahdollisesti näytteiden kuumentamisesta aiheutuva kemiallisen tilan muutos ja kuplien muodostuminen näytteenvalmistuksen yhteydessä. Lisäksi joidenkin spektrometrin askelmoottoreiden havaittiin hukkaavan askelia, jonka vuoksi esimerkiksi röntgensuihkun fokuksen paikan havaittiin muuttuneen.

Suuri epävarmuustekijä tuloksia tarkastellessa on myös se, että täytettyä varmuutta siitä, onko inkubointien aikana varmasti muodostunut vivianiittia, ei ole, vaikka mitattu vivianiitin spektri muistuttaakin muodoltaan näytteiden spektrejä. Absorptiomittausten tukena toimisi mahdollisesti näyt-

teiden röntgendiffraktiomittaukset. Näytteissä esiintyvä rauta ei ole välttämättä täysin pelkistynyt, eikä referenssinä käytetyn vivianiittinäytteen Fe(II)/Fe(III)-suhdetta myöskään tiedetä. Referenssinäytteitä pitäisi olla mitattuna enemmän, ja raudan yhdisteistä tulisi tehdä seoksia, jolloin referenssinäytteessä olisi läsnä useampia raudan yhdisteitä. Tulevaisuudessa esimerkiksi sideriitin ja Fe(II)/Fe(III)-kompleksien spektrien mittaaminen samantyyppisen tutkimuksen yhteydessä olisi suositeltavaa. Vaikka kirjallisuudesta löytyneiden sideriitin spektrien ([17, 37]) muoto poikkeaaakin hieman mitatuista spektreistä, ei sen muodostuminen inkubointien aikana ole poissuljettu. Kirjallisuudesta löytynyt sideriitin Fe K-reunan XANES-spektri on esitetty kuvassa 14.

Resoluution parantamiseksi kasvatettiin mittauspisteiden määrää sekä mittausaikaa mitattaessa anaerobisia näytteitä. Tuloksista kuitenkin havaittiin, ettei reuna-alueen resoluutio juurikaan parantunut kun verrataan anaerobisten ja aerobisten näytteiden spektrejä. Kuitenkin resoluutio ennen reunaa sekä reuna-alueen jälkeen paranivat odotetusti merkittävästi. Tulevaisuudessa mittauspisteiden määrän kasvattaminen entisestään ja useat suhteellisen nopeat mittaukset mahdollisesti tuottaisivat parempaa dataa. Tarkasteltaessa ilmaisimelle saapuvien fotonien määrää kunkin näytteen kohdalla, todettiin näytteiden olevan varsin epähomogeenisia: osa näytteistä absorboi röntgensäteilyä liikaa tai liian vähän. Näytteiden epähomogeenisuus aiheutui näytteisiin käytettävien sedimentoituneiden maa-ainesten määrän mittaamisen hankaluudesta sekä niiden epätasaisesta laadusta, joka oli hyvin havaittavissa valmistettaessa anaerobisia näytteitä.

Saadut tulokset kuitenkin pääasissa vastasivat odotuksia ja aiemmin tehtyjä tutkimuksia, joiden mukaan vivianiittia mahdollisesti muodostuu anaerobisissa järvisedimenteissä. Näin ollen raudan pelkistyyssä osa raudan

oksideihin sitoutuneesta fosforista pidättyy sedimenttiin, eikä pelkistävissä oloissakaan liukene sedimentin yläpuoliseen veteen ja osallistu edelleen vesistön rehevöitymiseen. Synkrotronimittaukset esimerkiksi SLS-synkrotronilla tuottaisivat toivon mukaan tarkemman kuvan sedimentissä tapahtuvista prosesseista myös alumiinin ja fosforin röntgenabsorptiospektroskopian kautta.

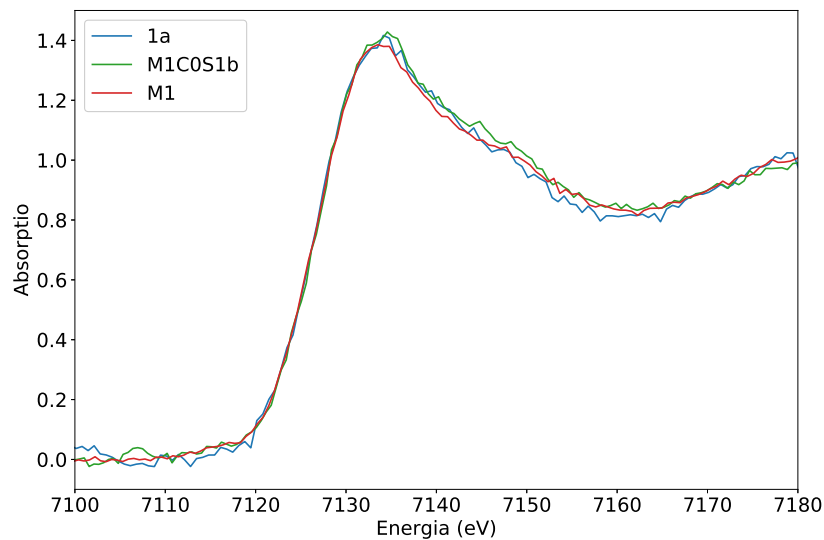
Liitteet

A Aerobisten näytteiden spektrit

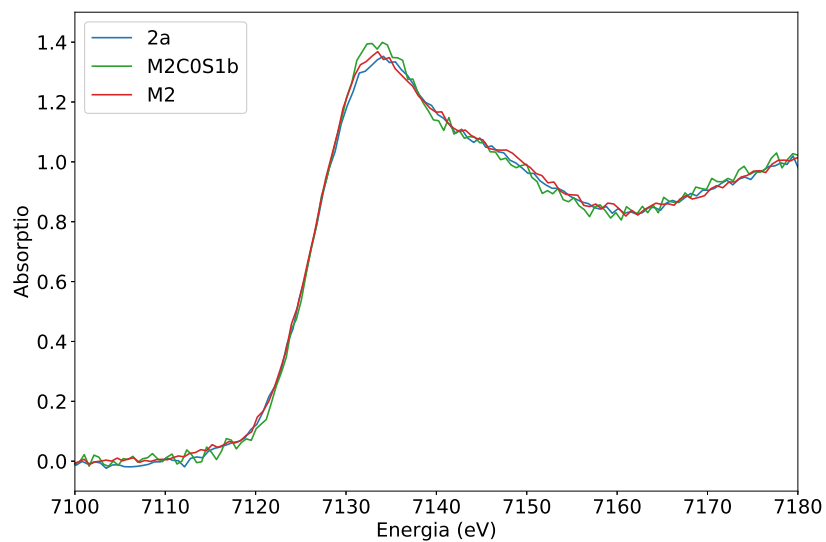
Aerobisten näytteiden spektrit on mitattu aerobisissa olosuhteissa noin 24 tuntia inkuboinnin aloittamisen jälkeen.

A.1 Ei lisättyä hiiltä

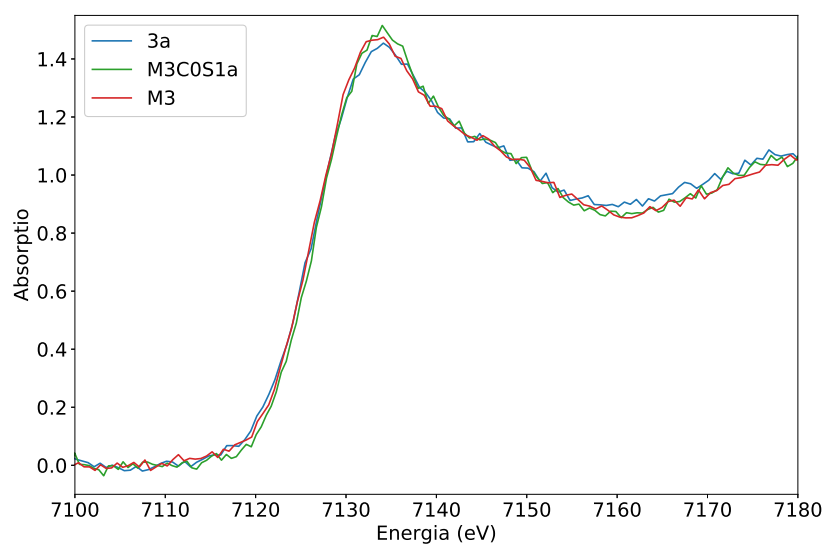
Tässä liitteessä on esitetty raudan K-reunan XANES-spektrit näytteille, joihin ei ole lisätty hiiltä. Spektrejä ei mitattu näytteille 1b-4b. Tuloksia on verrattu näytteisiin käytettyjen maaperänäytteiden spektreihin, sekä samoista maaperistä valmistettuihin merivesi-näytteisiin. [35]



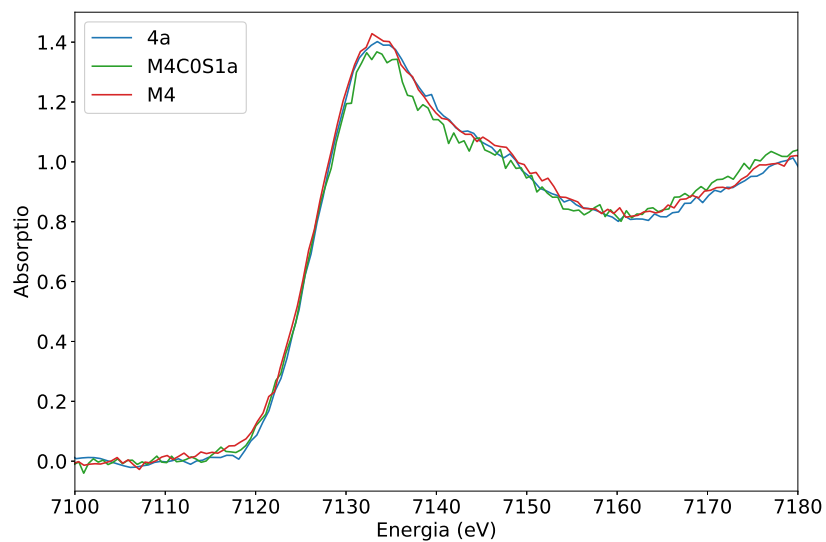
Kuva A.1: Aerobisen näytteen 1a spektri. Referenssinä samasta maasta valmistetun merivesinäytteen M1C0S1b spektri.



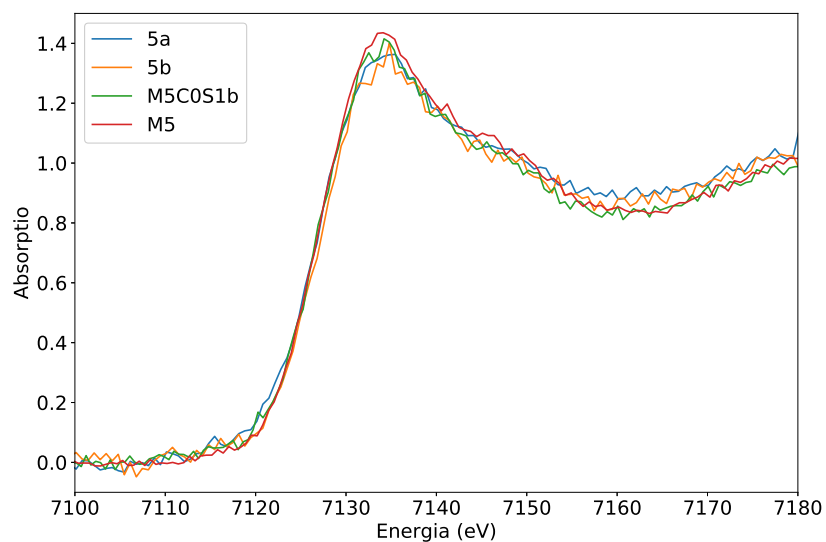
Kuva A.2: Aerobisen näytteen 2a spektri. Referenssinä samasta maasta valmistetun meri-
vesinäytteen M2C0S1b spektri.



Kuva A.3: Aerobisen näytteen 3a spektri. Referenssinä samasta maasta valmistetun meri-
vesinäytteen M3C0S1a spektri.



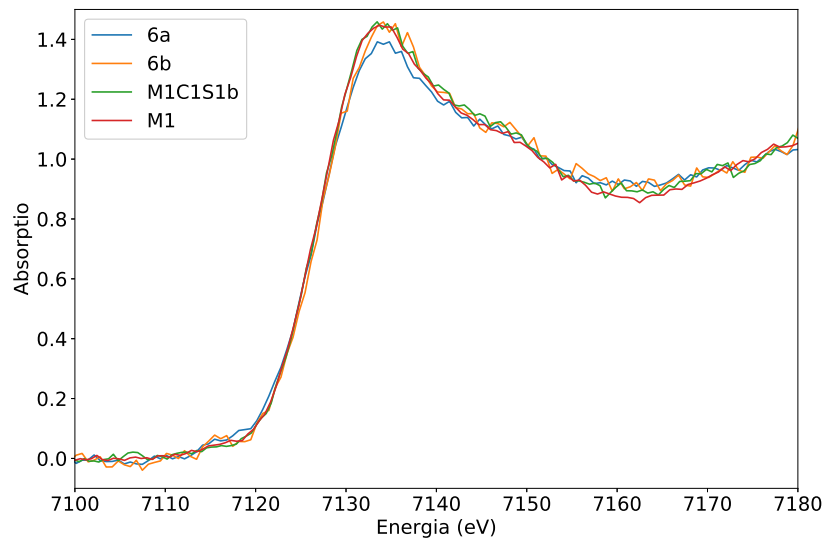
Kuva A.4: Aerobisen näytteen 4a spektri. Referenssinä samasta maasta valmistetun merivesinäytteen M4C0S1a spektri.



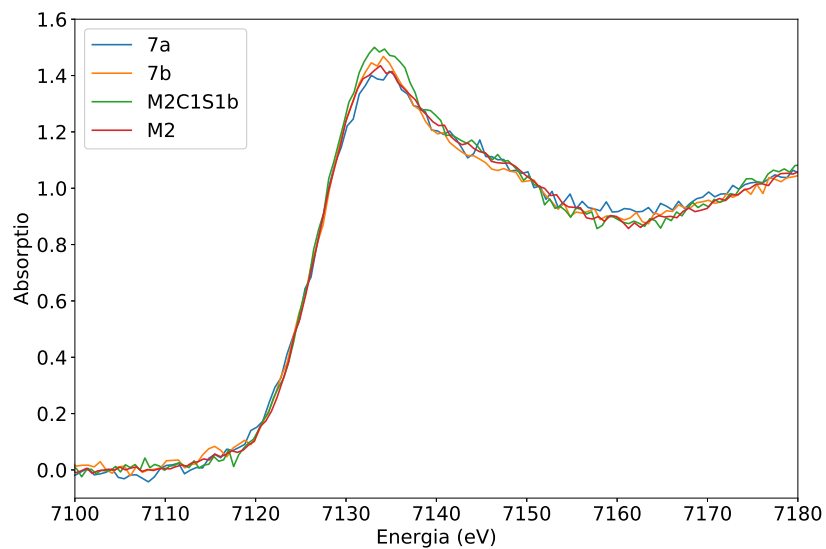
Kuva A.5: Aerobisten näytteiden 5a ja 5b spektrit. Referenssinä samasta maasta valmistetun merivesinäytteen M5C0S1b spektri.

A.2 Lisätty hiili

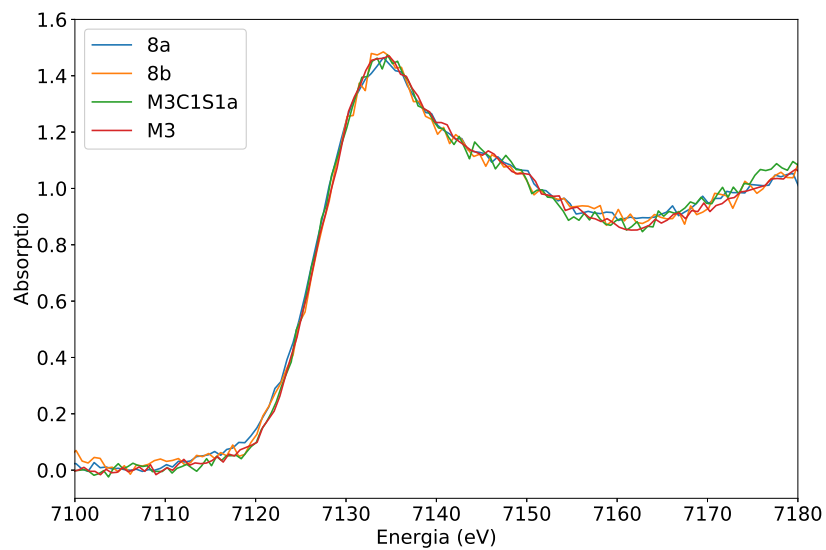
Tässä liitteessä on esitetty raudan K-reunan XANES-spektrit näytteille, joihin on lisätty hiiltä. Tuloksia on verrattu näytteisiin käytettyjen maaperä-näytteiden spektreihin, sekä samoista maaperistä valmistettuihin merivesi-näytteisiin. [35]



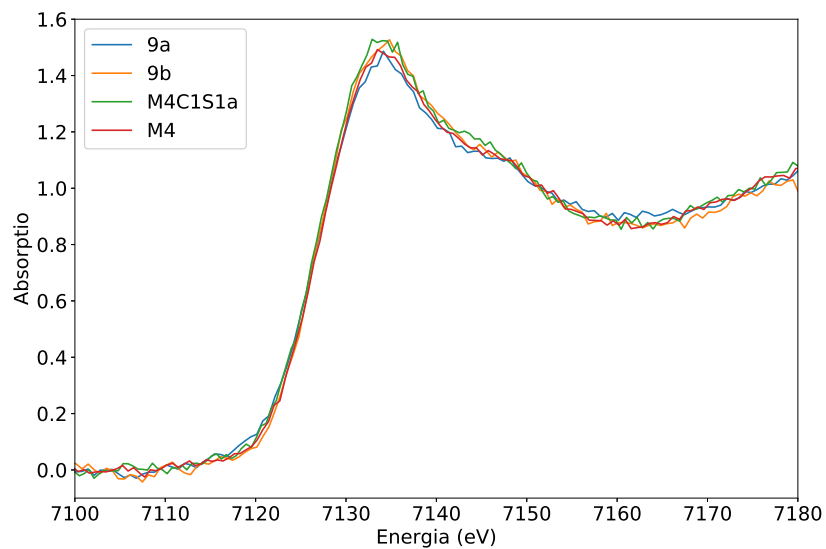
Kuva A.6: Aerobisten näytteiden 6a ja 6b spektrit. Referenssinä samasta maasta valmistetun merivesinäytteen M1C1S1b spektri.



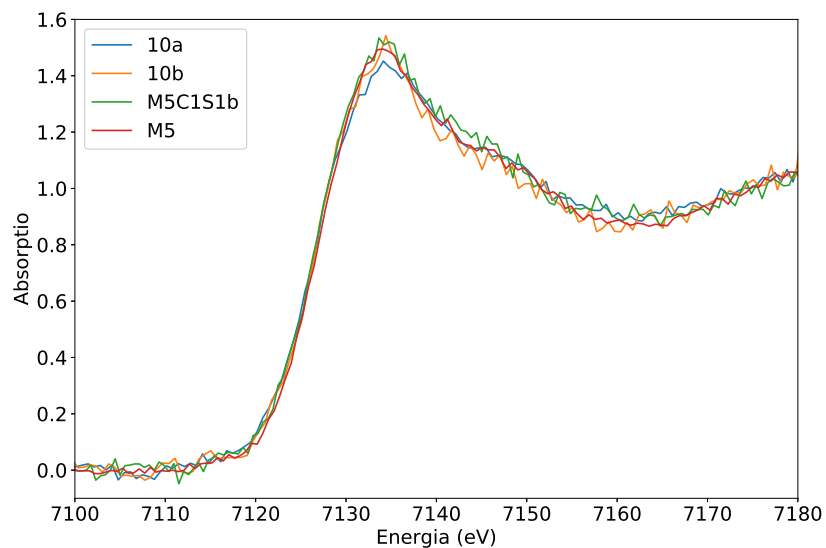
Kuva A.7: Aerobisten näytteiden 7a ja 7b spektrit. Referenssinä samasta maasta valmistetun merivesinäytteen M2C1S1b spektri.



Kuva A.8: Aerobisten näytteiden 8a ja 8b spektrit. Referenssinä samasta maasta valmistetun merivesinäytteen M3C1S1a spektri.



Kuva A.9: Aerobisten näytteiden 9a ja 9b spektrit. Referenssinä samasta maasta valmistetun merivesinäytteen M4C1S1a spektri.



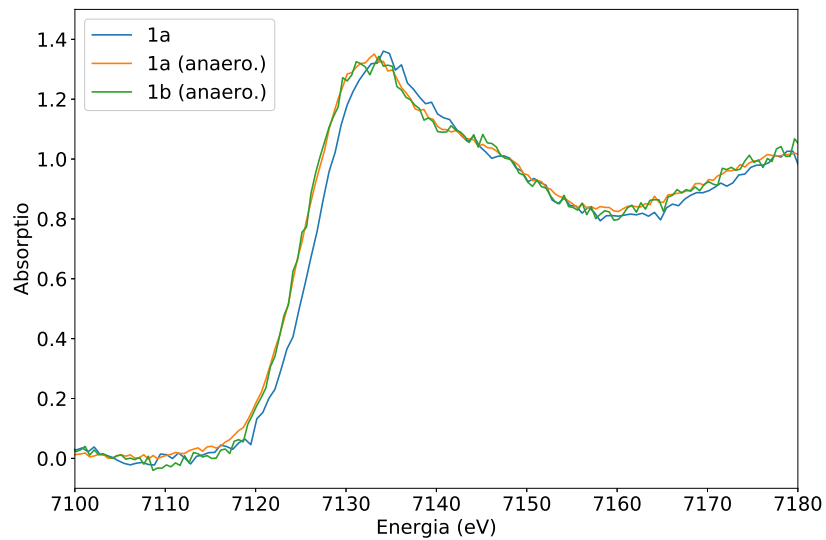
Kuva A.10: Aerobisten näytteiden 10a ja 10b spektrit. Referenssinä samasta maasta valmistetun merivesinäytteen M5C1S1b spektri.

B Anaerobisten näytteiden spektrit

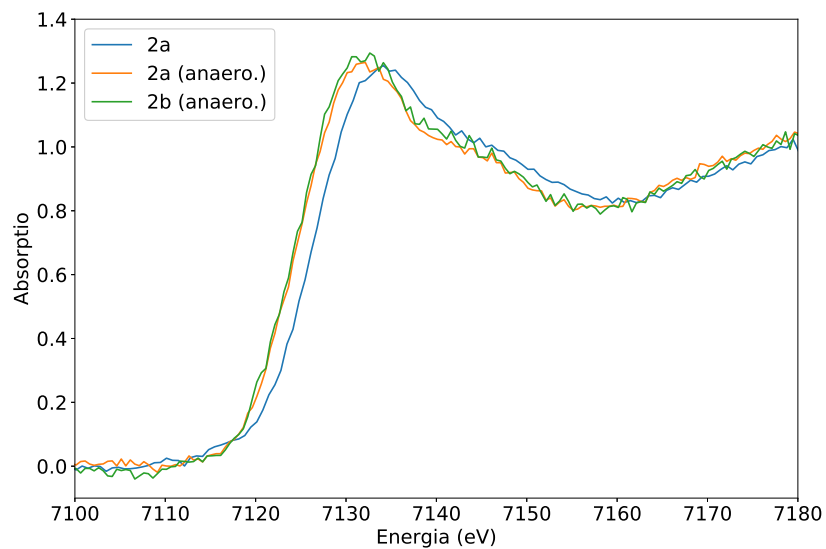
Anaerobisten näytteiden spektrit on mitattu anerobisissa olosuhteissa noin neljä kuukautta inkuboinnin aloittamisen jälkeen.

B.1 Ei lisättyä hiiltä

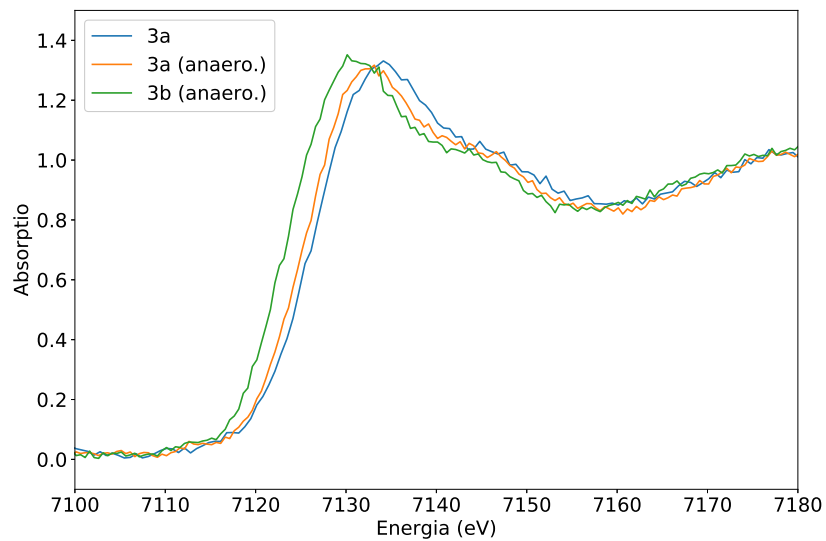
Tässä liitteessä on esitetty raudan K-reunan XANES-spektrit näytteille, joihin ei ole lisätty hiiltä. Tuloksia on verrattu aerobisten näytteiden spektreihin.



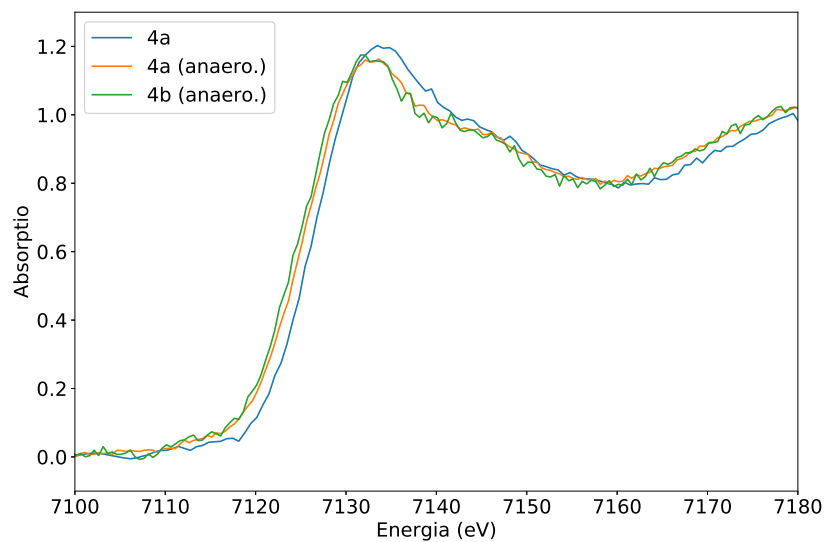
Kuva B.1: Anaerobisten näytteiden 1a ja 1b spektrit, joita on verrattu aerobisen 1a näytteen spektriin.



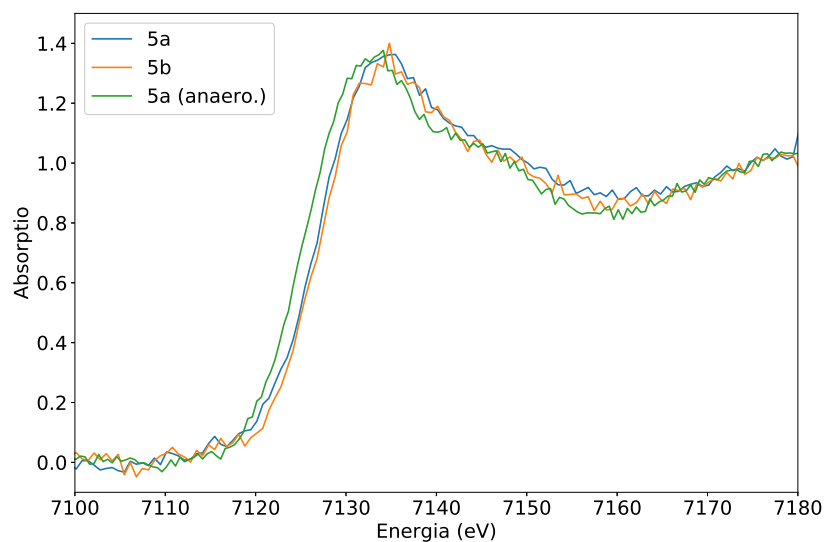
Kuva B.2: Anaerobisten näytteiden 2a ja 2b spektrit, joita on verrattu aerobisen 2a näytteen spektriin.



Kuva B.3: Anaerobisten näytteiden 3a ja 3b spektrit, joita on verrattu aerobisen 3a näytteen spektriin.



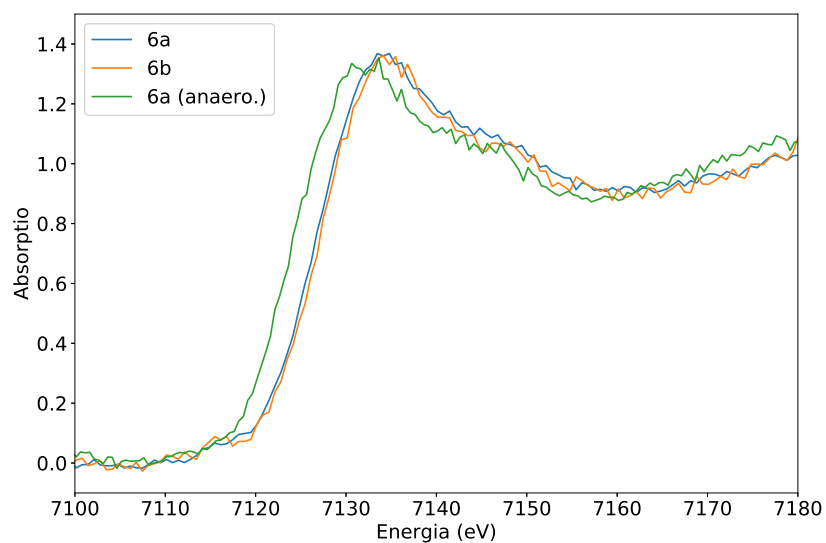
Kuva B.4: Anaerobisten näytteiden 4a ja 4b spektrit, joita on verrattu aerobisen 4a näytteen spektriin.



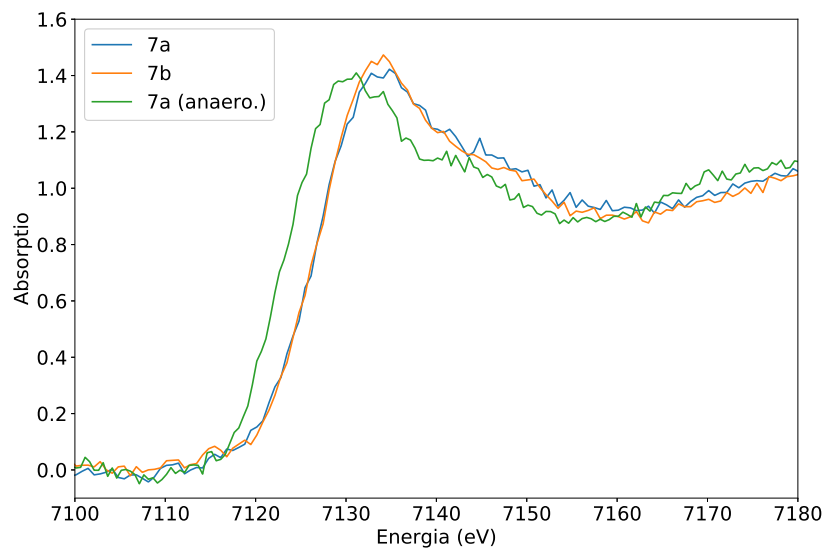
Kuva B.5: Anaerobisten näytteen 5a spektri, jota on verrattu aerobisten 5a ja 5b näytteiden spektreihin.

B.2 Lisätty hiili

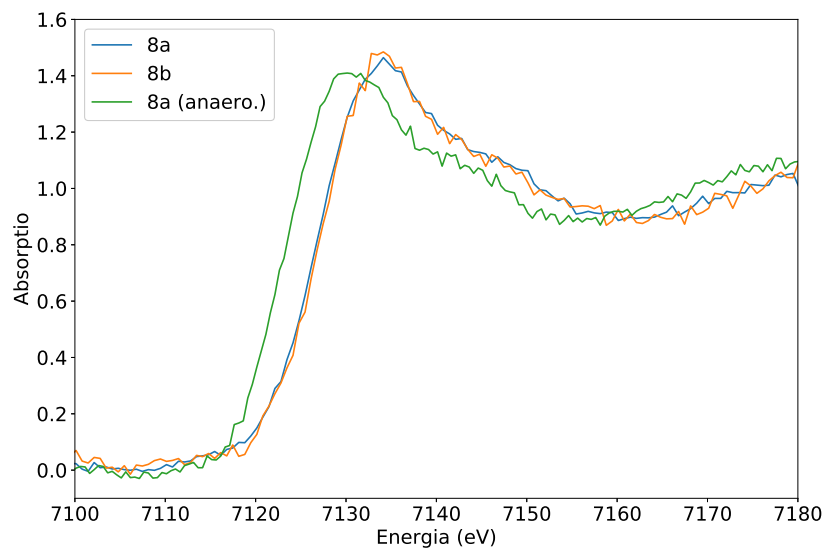
Tässä liitteessä on esitetty raudan K-reunan XANES-spektrit näytteille, joihin on lisätty hiiltä. Tuloksia on verrattu aerobisten näytteiden spektreihin.



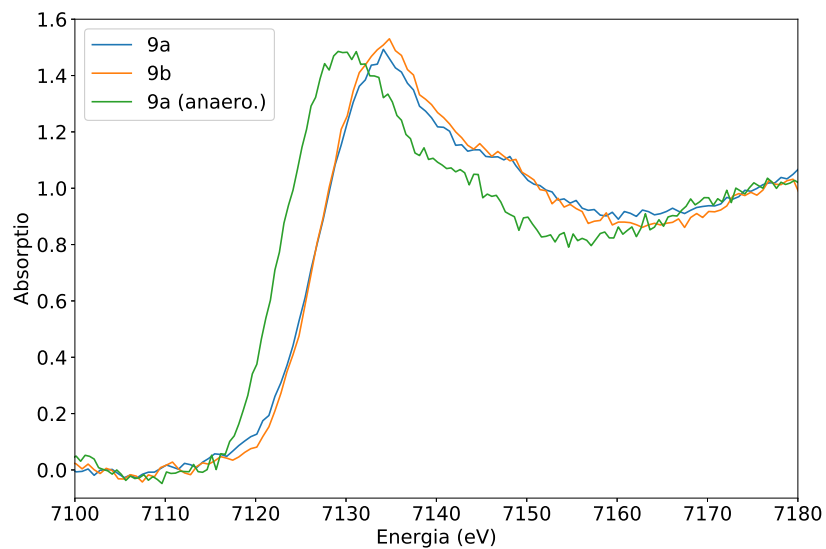
Kuva B.6: Anaerobisen näytteen 6a spektri, jota on verrattu aerobisten 6a ja 6b näytteiden spektreihin.



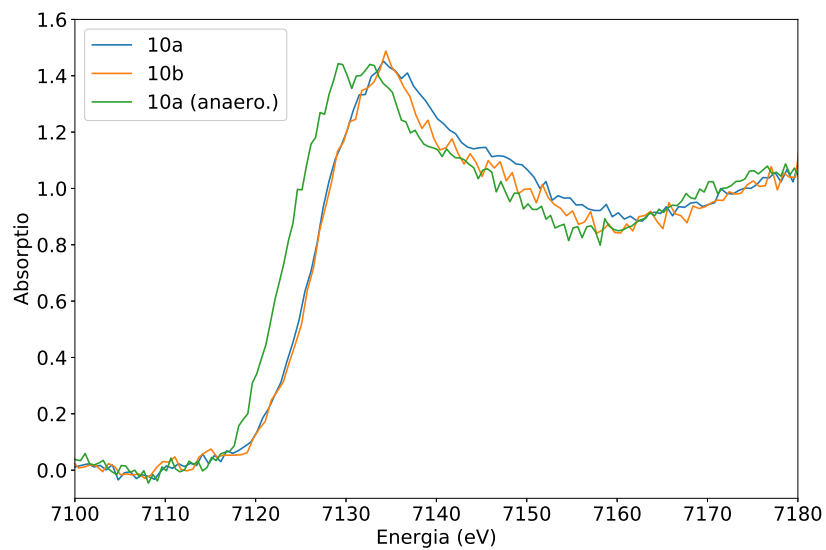
Kuva B.7: Anaerobisen näytteen 7a spektri, jota on verrattu aerobisten 7a ja 7b näytteiden spektreihin.



Kuva B.8: Anaerobisen näytteen 8a spektri, jota on verrattu aerobisten 8a ja 8b näytteiden spektreihin.



Kuva B.9: Anaerobisen näytteen 9a spektri, jota on verrattu aerobisten 9a ja 9b näytteiden spektreihin.



Kuva B.10: Anaerobisen näytteen 10a spektri, jota on verrattu aerobisten 10a ja 10b näytteiden spektreihin.

Viitteet

- [1] Tattari, M., Puustinen, M., Koskiahho, J., Röman, E., Riihimäki, J. (2015). *Valuma-alueen eri lähteistä tulevan vesistökuormituksen arviointi ja vähentämismahdollisuudet*. Suomen ympäristökeskus.
- [2] Dupas, R., Delmas, M., Dorioz, J.-M., Garnier J., Moatar, F., Gascuel-Odoux, C. (2015). *Assessing the impact of agricultural pressures on N and P loads and eutrophication risk*. Ecol. Indic., 48, 396-407.
- [3] Garnier, J., Lassaletta, L., Billen, G., Romero, E., Grizzetti, B., Némery, J., Le, T.P.Q., Pistocchi, C., Aissa-Grouz, N., Luu, T.N.M. (2015). *Phosphorus budget in the water-agro-food system at nested scales in two contrasted regions of the world (ASEAN-8 and EU-27)*. Glob. Biogeochem. Cycles, 29 (9), 1348-1368.
- [4] Haese, R.R. (2006). *The biogeochemistry of iron*. Teoksessa Schulz, H. D., M. Zabel. Marine geochemistry, 241–270. Springer-Verlag. Berlin.
- [5] Mortimer, C. H. (1971). *Chemical exchanges between sediments and water in the Great Lakes - speculations on probable regulatory mechanisms*. Limnol. Oceanogr. 16, 387-404.
- [6] Jensen, H. S., Mortensen, P. B., Andersen, F. Ø., Rasmussen, E., Jensen, A. (1995). *Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark*. Limnol. Oceanogr. 40, 908-917.
- [7] Kopáček, J., Hejzlar, J., Borovec J., Porcal, P., Kotorová, I. (2000). *Phosphorus inactivation by aluminum in the water column and sediments: A process lowering in-lake ecosystem*. Limnol. Oceanogr. 45, 212-225.

- [8] Praire, Y. T., Montigny, C., Del Giorgio, P. A. (2001). *Anaerobic phosphorus release from sediments: A paradigm revisited*. Verh. Internat. Verein. Limnol. 27, 4013-4020.
- [9] Kopáček, J., Borovec J., Hejzlar, J., Ulrich, K.-U., Norton, S. A., Amirbahman, A. (2005a). *Aluminum control of phosphorus sorption by lake sediments*. Environ. Sci. Technol. 39, 8784-8789.
- [10] Rydin, E., Huster, B., Welch, E. B. (2000). *Amount of phosphorus inactivated by alum treatments in Washington lakes*. Limnol. Oceanogr. 45, 226-230.
- [11] Detenbeck, N. E., Brezonik, P. L. (1991). *Phosphorus sorption by sediments from a soft-water seepage lake*. Environ. Sci. Technol. 25, 403-409.
- [12] Lijklema, L. (1980). *Interaction of phosphate with iron(III) and aluminum hydroxides*. Environ. Sci. Technol. 14, 537-540.
- [13] Rothe, M., Kleeberg, A., Hupfer, M. (2016). *The occurrence, identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments*. Earth Sci. Rev. 158, 51-64.
- [14] Nriagu, J. (1972) *Stability of vivianite and ion-pair formation in the system $Fe_3(PO_4)_2$ - H_3PO_4 - H_2O* . Geochim. Cosmochim. Ac., 36, 459-470.
- [15] Cao, J., Wu, Y., Zhao, J., Jin, S., Aleem, M., Zhang, Q., Fang, F., Xue, Z., Luo, J. (2019). *Phosphorus recovery as vivianite from waste activated sludge via optimizing iron source and pH value during anaerobic fermentation*. Bioresource technology, 293, p. 122088.

- [16] Egger, M., Jilbert, T., Behrends, T., Rivard, C., Slomp, C. P. (2015). *Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 169, pp. 217-7037.
- [17] Dijkstra, N., Slomp, C. P., Behrendes, T. (2016). *Vivianite is a key sink for phosphorus in sediments of the Landsort Deep, an intermittently anoxic deep basin in the Baltic Sea*. *Chemical Geology*, 438, pp. 58-72. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.05.025
- [18] Rouzies, D., Millet, J.M.M. (1993). *Mössbauer study of synthetic oxidized vivianite at roomtemperature*. *Hyperfine Interact.* 77 (1), 19–28.
- [19] Nriagu, J.O., Dell, C.I. (1974). *Diagenetic formation of iron phosphates in recent lakesediments*. *Am. Mineral.* 59 (9–10), 934–946.
- [20] Taylor, K.G., Hudson-Edwards, K.A., Bennett, A.J., Vishnyakov, V. (2008). *Early diagenetic vivianite $[Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O]$ in a contaminated freshwater sediment and insights into zinc uptake: a μ -EXAFS, μ -XANES and Raman study*. *Appl. Geochem.* 23 (6), 1623–1633.
- [21] Yli-Halla, M. J., Suomela, R. (2019). *Havaintoja vivianiittia sisältäväs-tä maaprofilista Vaalassa*. ePooki: Oulun seudun ammattikorkeakoulun tutkimus- ja kehitystyön julkaisut, Vuosikerta. 2019, Nro 14.
- [22] Berner, R.A. (1971). *Principles of chemical sedimentology*. McGraw-Hill, New York.
- [23] Postma, D. (1982). *Pyrite and Siderite Formation in Brackish and Freshwater Swamp Sediments*. *American Journal of Science* Vol. 282, No. 8, p. 1151-1183.

- [24] Berner, R.A. (1984). Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48:4,605–615
- [25] Krom, M.D., Berner, R.A. (1980). *Adsorption of phosphate in anoxic marine sediment*. *Limnology and Oceanography* 25: 5, 797–806.
- [26] Lehtoranta, J., Ekholm, P., Wahlström, S., Tallberg, P., Uusitalo, R. (2015). *Labile organic carbon regulates phosphorus release from eroded soil transportet into anaerobic coastal systems*. *AMBIO*, 44(2), 263-273.
- [27] Als-Nielsen, J., McMorrow, D. (2011). *Elements of modern X-ray physics*, 2nd ed. Hoboken: Wiley.
- [28] Willmott, P. (2019). *An introduction to synchrotron radiation: Techniques and applications*. Hoboken, N.J.: Wiley.
- [29] Rehr, J., Alberts, R. (2000). *Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure*. *Reviews Of Modern Physics*, 72(3), pp. 621-654. doi:10.1103/RevModPhys.72.621
- [30] Joly, Y. (2001). *X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation*. *Physical Review B*, 63(12). doi:10.1103/PhysRevB.63.125120
- [31] Ankudinov, A., Takimoto, Y., Rehr, J. J. (2005). *Combined Bethe-Salpeter equations and time-dependent density-functional theory approach for x-ray absorption calculations*. *Physical Review B*, 71(16). doi:10.1103/PhysRevB.71.165110
- [32] Tanaka, I., Mizoguchi, T. (2009). *First-principles calculations of x-ray absorption near edge structure and energy loss near edge structure:*

- Present and future*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(10), p. 104201. doi:10.1088/0953-8984/21/10/104201
- [33] Newville, M. (2004). *Fundamentals of XAFS*. Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago (USA). http://xafs.org/Tutorials?action=AttachFile&do=view&target=Newville_xas_fundamentals.pdf.
- [34] Honkanen, A.-P., Ollikkala, S., Ahopelto, T., Kallio, A.-J., Blomberg, M., Huotari, S. (2019). *Johann-type laboratory-scale X-ray absorption spectrometer with versatile detection modes*. Rev. Sci. Instrum. accepted. arXiv:1812.01075 [physics.ins-det]
- [35] Kallio, A.-J. (2019). *The Chemical Path of Eroded Soil Field Soil from Field to Bottom Sediment with K-edge X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*. Master's Thesis, University of Helsinki.
- [36] Prietzel, J., Thieme, J., Eusterhues, K., Eichert, D. (2007). *Iron speciation in soils and soil aggregates by synchrotron-based X-ray microspectroscopy (XANES, μ -XANES)*. European Journal of Soil Science, 58(5), pp. 1027-1041. doi:10.1111/j.1365-2389.2006.00882.x
- [37] Sulu-Gambari, F., Seitaj, D., Behrends, T., Banerjee, D., Meysman, F.J.R., Slomp, C.P. (2016). *Impact of cable bacteria on sedimentary iron and manganese dynamics in a seasonally-hypoxic marine basin*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 192, pp. 49-69. doi:10.1016/j.gca.2016.07.028